

SÉRIE A. n° 644

N° D'ORDRE

4384

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

RENÉ DUBRISAY

Ancien élève de l'Ecole Polytechnique

Ingénieur des Manufactures de l'Etat

1^{re} THÈSE. — SUR LA DÉCOMPOSITION HYDROLITIQUE DES SELS HALOGÉNÉS DU BISMUTH.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *25 juin* 1910 devant la Commission d'Examen

MM. G. LIPPMANN, *président*

H. LE CHATELIER } *examinateurs*
JEAN PERRIN }

PARIS

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN ET FILS

EDITEURS, LIBRAIRES DE S. M. LE ROI DE SUÈDE

6, RUE DE LA SORBONNE, 6

—
1910

in

SÉRIE A. n° 644

N° D'ORDRE

1384

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

RENÉ DUBRISAY

Ancien élève de l'Ecole Polytechnique
Ingénieur des Manufactures de l'Etat

1^{re} THÈSE. — SUR LA DÉCOMPOSITION HYDROLYTIQUE DES SELS HALOGÉNÉS DU BISMUTH.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *25 juin* 1910 devant la Commission d'Examen

MM. G. LIPPMANN, *président*

II. LE CHATELIER }
JEAN PERRIN } *examineurs*



PARIS

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN ET FILS

EDITEURS, LIBRAIRES DE S. M. LE ROI DE SUÈDE

6, RUE DE LA SORBONNE, 6

—
1910

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

DOYEN	P. APPELL, Prof.	Mécanique rationnelle.
DOYEN HONORAIRE	G. DARBOUX	Géométrie supérieure.
PROFESSEURS HONORAIRES {	L. TROOST.	
	Ch. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN	Physique.
	BOUTY	Physique.
	BOUSSINESQ	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
	H. POINCARÉ	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	YVES DELAGE	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	G. BONNIER	Botanique.
	DASTRE	Physiologie.
	KOENIGS.	Mécanique physique et expérimentale.
	VÉLAIN	Géographie physique.
	GOURSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.
	CHATIN	Histologie.
	HALLER	Chimie organique.
	JOANNIS.	Chimie (Enseig. P. C. N.).
PROFESSEURS {	JANET	Physique id.
	WALLERANT	Minéralogie.
	ANDOYER	Astronomie physique.
	PAIN-LEVÉ	Mathématiques générales.
	HAUG	Géologie.
	TANNERY	Calcul différentiel et calcul intégral.
	HOUSSAY	Zoologie.
	H. LE CHATELIER	Chimie.
	Gabriel BERTRAND	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE	Physique générale.
	CAULLERY	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.	Chimie appliquée.
	G. URBAIN	Chimie.
	BOREL	Théorie des Fonctions.
	MARCHIS	Aviation.
	Jean PERRIN	Chimie physique.
	N...	Applicat. de l'analyse à la géométrie.
	N...	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	PUISEUX.	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC	Physique.
	MATRUCHOT	Botanique.
	MICHEL	Minéralogie.
PROFESSEURS-ADJOINTS. {	G. PRUVOT.	Anatomie comparée.
	HÉROUARD	Zoologie.
	Léon BERTRAND.	Géologie.
	Rémy PERRIER	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	MOLLIARD	Physiologie végétale.
	COTTON	Physique.
SECRETAIRE	A. GUILLET.	

A

MONSIEUR HENRI LE CHATELIER

Inspecteur général des Mines
Professeur à la Faculté des Sciences
Membre de l'Institut

*Hommage de profonde reconnaissance et de
respectueux dévouement.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554625_0015

S U R

LA DÉCOMPOSITION HYDROLYTIQUE

DES SELS HALOGÉNÉS DU BISMUTH

INTRODUCTION

—

On sait depuis longtemps qu'un grand nombre de sels neutres, sels d'antimoine, de bismuth, mercure, etc., sont susceptibles de se décomposer soit en présence d'eau, soit même à l'air humide avec formation d'un sel basique insoluble. Cette propriété a été mise en évidence, particulièrement en ce qui concerne les sels de bismuth, par Jacquelain ⁽¹⁾, Heintz ⁽²⁾, Muir ⁽³⁾, etc., Les divers auteurs ayant traité cette question avaient d'ailleurs reconnu que ces réactions étaient réversibles, et donnaient lieu à des phénomènes d'équilibre. Toutefois les premières recherches présentant un caractère quantitatif ont été publiées par Ditte ⁽⁴⁾, et sont relatives à la décomposition par l'eau du chlorure

⁽¹⁾ JACQUELAIN. — *Ann. de chimie et physique*, 66, 113, 1837.

⁽²⁾ HEINTZ. — *Ann. de Poggendorf*, 1844.

⁽³⁾ MUIR. — *J. Chem. Soc*, 1878.

⁽⁴⁾ C. R., 1874.

d'antimoine, du sulfate mercurique et de l'azotate de bismuth.

Pour interpréter ces résultats, Ditte admet que le métal restant en solution, est à l'état de sel basique dissous ; il arrive alors à cette conclusion qu'à une température déterminée, la proportion d'acide libre contenue dans la liqueur est invariable ; il y avait donc, d'après cet auteur, analogie entre ce phénomène et la dissociation du carbonate de calcium. L'auteur résumait en ces termes le résultat de ses recherches : « Dans la décomposition d'un sel par un liquide, il existe pour chaque température une liqueur de composition telle que, suivant que l'on fait varier la concentration dans un sens ou dans l'autre, il y a décomposition ou reconstitution des sels considérés. Le degré limite de concentration paraît indépendant de la quantité de sel non décomposé que la liqueur renferme, des éléments non dissous de ce sel qu'elle contient. Cette décomposition rentre dans la catégorie des phénomènes de dissociation étudiés par H. Sainte Claire-Deville ⁽¹⁾ ».

Ces idées furent admises et répandues dans l'enseignement jusqu'au moment où M. Henri Le Châtelier en fit la critique, et montra que l'on pouvait donner de ces expériences une toute autre explication. Dans son mémoire ⁽²⁾, M. Le Châtelier expose les motifs qui l'ont conduit à ne pas admettre l'interprétation de M. Ditte : tout d'abord cette interprétation ne s'adaptait pas aux expériences de M. Schlœsing sur la dissolution du carbonate de chaux dans l'eau chargée d'acide carbonique : en effet, M. Schlœsing arrivait à la conclusion que la proportion d'acide carbonique variait avec la quantité de calcium dissous ⁽³⁾. D'autre part, M. le Châtelier remarquait qu'en adoptant les idées anciennes de Berthollet, le sel basique formé ne devait plus intervenir comme facteur

⁽¹⁾ DITTE. — *Ann. de l'Ecole Normale*, 1876.

⁽²⁾ LE CHATELIER. — *C. R.*, 1884, t. I, p. 693.

⁽³⁾ SCHLÆSING. — *Ibid.*, 1874, p. 1532, 1875, p. 40.

d'équilibre, et que l'état de la solution semblait devoir dépendre de la température et de la teneur en bismuth de la solution.

Reprenant alors les résultats de Ditte relatifs au sulfate mercurique, M. Le Châtelier calcula les concentrations des liqueurs en acide libre, en admettant que le sel en solution existait non pas à l'état de sel basique, mais à l'état de sel neutre : dans ces conditions, on constate que, à une température déterminée, la proportion d'acide augmente avec la proportion de métal dissous, mais semble tendre vers une limite lorsque la masse de métal dissous augmente. Ce fait est d'accord avec les résultats des expériences de M. Schlœsing auxquels nous faisons allusion plus haut.

L'année suivante ⁽¹⁾, M. Le Châtelier reprenait l'étude expérimentale de la décomposition par l'eau du chlorure d'antimoine et du sulfate mercurique. Il confirmait ainsi ses idées premières à savoir que, à une température déterminée, la proportion d'acide libre augmente avec la proportion de métal dissous. Toutefois si on rapporte les résultats non plus à un volume, mais à une masse constante de solution, la proportion d'acide libre ne tend pas vers une limite ainsi qu'on l'avait annoncé tout d'abord.

Dans cette étude, M. Le Châtelier vérifiait également l'accord des résultats avec la loi du déplacement de l'équilibre : suivant le signe de la chaleur de réaction, le degré de dissolution augmente ou diminue avec l'élévation de température.

Depuis l'époque où ce mémoire fut publié, l'introduction en Europe et particulièrement en France des idées de Gibbs vint en confirmer pleinement les conclusions. Aussi, de nombreux chercheurs se livrèrent-ils à des études détaillées sur la dissociation hydrolytique des sels. En ce qui concerne les composés halogénés du bismuth, aucune recherche n'avait toutefois été particulièrement développée depuis l'époque où

(1) *C. R.*, 1885.

M. Ostwald ⁽¹⁾ avait cherché, dans le cas particulier du chlorure de bismuth, à vérifier l'application de la loi d'action de masse. Cette vérification ne portait d'ailleurs que sur des concentrations assez voisines, et l'auteur s'était borné à constater qu'aucun des résultats ne contredisait la loi de Guldberg et Waage.

Je me suis dès lors proposé, dans ce travail, d'étudier les états d'équilibres qui se produisent dans l'action de l'eau sur les chlorures, bromures et iodures de bismuth. J'ai cherché à vérifier l'accord de ces phénomènes avec les lois fondamentales de l'équilibre chimique. Enfin, j'ai tenté de rattacher les résultats numériques obtenus aux observations de cryoscopie et de conductibilité électrique.

En même temps que moi, MM. Herz et Bulla ⁽²⁾ étudiaient les mêmes phénomènes, dans le cas des chlorures et bromures, en se bornant d'ailleurs à des mesures purement chimiques. Sauf quelques divergences sur lesquelles je reviendrai ultérieurement, les résultats obtenus étaient d'accord avec les miens.

Dans une première partie, j'exposerai le développement historique des lois de l'équilibre chimique appliquées aux solutions. Je donnerai à la démonstration des lois fondamentales de l'équilibre chimique une forme nouvelle, reposant uniquement sur des principes thermodynamiques.

Dans une seconde partie, je développerai le résultat de mes mesures physiques et chimiques sur la dissociation hydrolytique du chlorure de bismuth.

Dans les deux derniers chapitres, je traiterai de la décomposition par l'eau du bromure et de l'iodure de bismuth.

Cette étude a été faite au laboratoire de chimie générale de la Faculté des Sciences de Paris. En dédiant ce travail à

⁽¹⁾ *J. prats. chem.* 1873.

⁽²⁾ *Zeit. an.* 1909.

M. H. Le Châtelier, je tiens à lui exprimer ma plus sincère reconnaissance pour son bienveillant accueil et les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer. Tout ce qui suivra n'est d'ailleurs que l'application d'idées scientifiques qu'il a, le premier, répandues en France en contribuant avec éclat à leur développement. J'exprime aussi ma vive gratitude à M. Guichard, maître de conférences à la Faculté des Sciences, qui m'a souvent aidé de ses conseils dans l'exécution des expériences.

Je remercie mon ami M. Ilievici, professeur de mathématiques spéciales au lycée de Nancy, qui a bien voulu revoir toute la première partie de ce travail.

Enfin, je tiens à adresser l'hommage de toute ma gratitude à mes premiers maîtres en chimie, MM. Albert Colson, professeur à l'Ecole Polytechnique, et Th. Schlœsing, membre de l'Institut, Directeur des Manufactures de l'Etat.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DES LOIS DE L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE APPLIQUÉE AUX SOLUTIONS

Dans la préface de sa traduction du mémoire de Gibbs (Equilibre des systèmes chimiques), M. Henri Le Châtelier écrit : « Il est inutile de rappeler l'importance des recherches auxquelles ces lois (lois des phases et lois relatives à l'état critique) ont conduit les savants hollandais. Mais la plupart des lois semblables n'ont été ainsi reconnues qu'après avoir été découvertes à nouveau d'une façon tout à fait indépendante. C'est ainsi que les lois du déplacement de l'équilibre énoncées par M. Van t'Hoff et par moi ont été ensuite retrouvées par M. Mouret dans le mémoire de Gibbs. Il est probable qu'il reste encore dans ce travail bien des points à approfondir. »

Je me propose d'exposer, dans le cas particulier qui m'intéresse, et, plus généralement, dans le cas des équilibres en dissolution, comment, en dehors de la loi des phases, les principales lois physico-chimiques (loi du déplacement de l'équilibre, lois de l'action de masse, lois de Raoult, etc.), peuvent se rattacher aux lois de Gibbs. Je montrerai comment ce mode de démonstration permet, en particulier pour la loi de l'action de masse, de fixer le domaine dans lequel l'application en paraît légitime.

CHAPITRE PREMIER

LOI DES PHASES

On a déjà signalé⁽¹⁾ le caractère fondamental de l'œuvre de Gibbs, qui consiste à rattacher les phénomènes de l'équilibre chimique aux principes de la thermo-dynamique, en limitant autant que possible le nombre des hypothèses pour en déduire le plus grand nombre de conséquences. Il nous semble utile toutefois d'insister sur ces hypothèses, pour chercher à pénétrer la portée complète des conclusions qu'il en sera possible de tirer.

Si l'on considère tout d'abord un système homogène, c'est-à-dire, « uniforme aussi bien au point de vue de sa composition chimique que de son état physique », c'est-à-dire une phase, l'énergie de ce système sera évidemment une fonction homogène et de degré 1 de son entropie η , de son volume v , et des masses $m_1, m_2... m_n$ des diverses substances dont la phase est composée. Ces divers éléments sont en effet nécessaires et suffisants pour définir l'état du système ; on a alors l'expression de l'énergie

$$U = f(\eta, v, m_1, m_2... m_n)$$

f désignant une fonction *homogène et de degré 1* des variables dont elle dépend.

On a alors :

$$(1) \quad dU = \frac{\partial f}{\partial \eta} d\eta + \frac{\partial f}{\partial v} dv + \frac{\partial f}{\partial m_1} dm_1 + \dots$$

⁽¹⁾ V. en particulier H. LE CHATELIER, « Sa vie et son œuvre », *Rev. gen. des Sciences*, 30 juin 1903.

Mais on sait que l'on a $\frac{\partial f}{\partial \eta} = T$, $\frac{\partial f}{\partial v} = p$ ⁽¹⁾. Posons avec Gibbs $\frac{\partial f}{\partial m_1} = \mu_1$, $\frac{\partial f}{\partial m_2} = \mu_2$, etc., et appelons les quantités μ_1 , μ_2 , μ_3 , etc., potentiels chimiques du système.

Il importe de noter, et nous verrons par la suite tout l'intérêt de cette remarque, que les expressions p , T , μ_1 , μ_2 , ... μ_n sont des fonctions homogènes et de degré zéro des paramètres définissant l'état du système; on peut donc, en particulier, les regarder comme fonctions des rapports de $n + 1$ des ces quantités à l'une d'entre elles.

Ceci posé, on sait que Gibbs admet, pour déterminer les conditions d'équilibre du système supposé isolé, que si l'on néglige toutes les résistances passives et que l'on se borne à l'examen de transformations réversibles, il faut que, à entropie constante, U soit maximum ou minimum pour toute modification compatible avec les conditions imposées.

Revenons au cas particulier de l'action de l'eau sur le chlorure de bismuth. On sait que cette réaction réversible est représentée par l'équation chimique :



Supposons que dans un vase complètement clos nous plaçons une certaine quantité de chlorure de bismuth en présence d'eau : la réaction va s'accomplir, de l'oxychlorure de bismuth va se former, et finalement le système se divisera en trois phases homogènes.

1° Une phase solide constituée par l'oxychlorure, soit m_3 sa masse.

2° Une phase liquide, constituée par une solution dans l'eau de chlorure de bismuth et d'acide chlorhydrique, soit m_1 la masse d'eau, m_2 la masse du chlorure de bismuth, m_4 la masse d'acide chlorhydrique.

3° Une phase gazeuse formée uniquement de vapeur d'eau si la solution est assez diluée en acide chlorhydrique pour

(1) T et p désignant la température absolue et la pression de la phase considérée.

que l'on puisse admettre que l'acide chlorhydrique ne se vaporise pas.

La phase gazeuse, formée uniquement de vapeur d'eau, ne peut être le siège d'aucune réaction chimique et ne réagit pas sur la phase liquide ; son énergie dépend donc uniquement de son volume et de son entropie, et on peut poser pour cette phase

$$U''' = f(\tau_1''', v''').$$

Si on néglige la compressibilité de la phase liquide, on a pour cette phase

$$U'' = f(\tau_1'', m_1, m_2, m_4)$$

le volume étant déterminé à chaque température quand m_1 , m_2 et m_4 sont connus.

De même, pour la phase solide

$$U' = f(\tau_1', m_3).$$

On a donc pour chacune des phases :

$$\begin{aligned} dU' &= T'd\tau_1' + \mu_3 dm_3 \\ dU'' &= T''d\tau_1'' + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \mu_4 dm_4 \\ dU''' &= T'''d\tau_1''' + p dv'''. \end{aligned}$$

D'où pour l'ensemble :

$$\begin{aligned} dU &= T'd\tau_1' + \mu_3 dm_3 + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \mu_4 dm_4 + p dv''' \\ &\quad + T''d\tau_1'' \\ &\quad + T'''d\tau_1'''. \end{aligned}$$

Mais le système étant complètement isolé, l'entropie totale en est constante, ainsi que le volume, et la quantité totale de matière contenue à l'intérieur du vase fictif est invariable. Les masses m_2 , m_3 , m_4 ne peuvent donc varier que par réaction chimique ; la masse m_1 de l'eau varie soit par réaction chimique, soit par vaporisation. On a donc

$$dm_1 = \delta m_1 + \delta' m_1,$$

δm_1 désignant la masse d'eau détruite (ou formée) par réac-

tion, $\delta' m_1$ la masse d'eau vaporisée. Mais la réaction est régie par l'équation chimique :



Si donc les quantités m_1, m_2, m_3, m_4 sont exprimées en masses moléculaires, on a

$$\delta m_1 = dm_2 = -2dm_4 = -dm_3.$$

Par suite :

$$\begin{aligned} dU &= \text{T}' d\tau_1' + \mu_1 (\delta m_1 + \delta' m_1) + \mu_2 dm_2 + \mu_3 dm_3 + \mu_4 dm_4 \\ &\quad + \text{T}'' d\tau_1'' \\ &\quad + \text{T}''' d\tau_1''' \\ &= \text{T}' d\tau_1' + (\mu_1 + \mu_2 - 2\mu_4 - \mu_3) dm_2 + \mu_1 \delta' m_1 + \rho dv''' \\ &\quad + \text{T}'' d\tau_1'' \\ &\quad + \text{T}''' d\tau_1'''. \end{aligned}$$

Mais l'entropie étant constante, $d\tau_1' + d\tau_1'' + d\tau_1''' = 0$ et le volume étant constant $dv''' = -\rho \delta' m_1$ en appelant ρ le volume spécifique du liquide et en négligeant aussi bien les variations du volume occupé par l'oxychlorure que la variation de volume qui accompagne la réaction chimique ⁽¹⁾. On a dans ce cas :

$$\begin{aligned} dU &= (\text{T}'' - \text{T}') d\tau_1' + (\text{T}''' - \text{T}') d\tau_1''' \\ &\quad + (\mu_1 + \mu_2 - \mu_3 - 2\mu_4) dm_2 + (\mu_1 - \rho\mu) \delta' m_1. \end{aligned}$$

⁽¹⁾ Cette hypothèse est justifiée : en effet la loi d'action de masses donne

$$\frac{m_2}{\left(\frac{m_1}{m_4}\right)^2} = c^{\text{te}}$$

ou $\frac{dm_2}{m_2} + \frac{dm_1}{m_1} - 2 \frac{dm_4}{m_4} = 0$. Mais si la dissociation est produite uniquement par addition d'eau, $dm_4 = \frac{1}{3} dm_2$. Donc

$$\begin{aligned} \frac{dm_2}{m_2} + \frac{dm_1}{m_1} - \frac{2}{3} \frac{dm_2}{m_4} &= 0 \\ \frac{dm_1}{dm_2} &= \frac{2}{3} \frac{m_1}{m_4} - \frac{m_1}{m_2} \\ \frac{dm_1}{dm_2} &= \frac{m_1}{m_2} \left(\frac{2}{3} \frac{m_2}{m_3} - 1 \right). \end{aligned}$$

$\frac{2}{3} \frac{m_2}{m_4}$ tend rapidement vers 0 quand la dilution augmente. Donc $\frac{dm_1}{dm_2}$ est négatif, et, en solution diluée de l'ordre de $\frac{m_1}{m_2}$. Donc dm_1 est très grand par rapport à dm_2 , et, par suite, par rapport à δm_1 .

René Dubrisay.

Pour qu'il y ait équilibre, il faut que cette quantité soit nulle quelles que soient les variations dr'_1 , dr'''_1 , dm_2 et δm_1 ; il faut donc que l'on ait :

$$\begin{aligned} (3) \quad & T' = T'' = T''' = T \\ (4) \quad & \mu_1 + \mu_1 - 2\mu_2 - \mu_3 = 0 \\ (5) \quad & \mu_1 = \rho/\nu. \end{aligned}$$

Dans cette dernière relation, on peut regarder ρ comme une constante égale à 1 s'il s'agit de solutions assez diluées.

Dans la relation (4), les quantités μ_1 , μ_2 et μ_3 sont, comme nous l'avons fait remarquer, des fonctions homogènes et de degré zéro des quantités r , m_1 , m_2 , m_3 ; on peut les regarder comme des fonctions des rapports de trois de ces quantités à l'une quelconque d'entre elles, m_1 par exemple, μ_3 est une fonction du rapport $\frac{r'_1}{m_3}$ c'est-à-dire uniquement de la température.

La relation (4) équivaut donc à la relation

$$(5) \quad F\left(\frac{m_2}{m_1}, \frac{m_3}{m_1}, T\right) = 0.$$

C'est-à-dire qu'à chaque température il existe une relation définie entre les concentrations dans la phase liquide du chlorure de bismuth et de l'acide chlorydrique. En d'autres termes, l'équilibre étudié est divariant : l'application de la formule classique $v = c + 1 - \varphi$ ⁽¹⁾ dans laquelle je suppose qu'une seule action physique (la température) agit comme facteur d'équilibre, aurait conduit au même résultat. Or nous avons admis implicitement qu'il en était ainsi en négligeant la compressibilité des phases liquides et solides. Cette remarque montre bien qu'une semblable hypothèse est légitime.

Je m'excuse d'avoir consacré des développements relativement aussi longs à la démonstration, sous une forme un peu spéciale, de la loi des phases aujourd'hui classiques. Mais il

(1) v désignant la variance du système, c le nombre des constituants indépendamment variables, φ le nombre des phases.

était nécessaire d'établir un certain nombre de relations, qui se trouvent signalées dans l'œuvre de Gibbs plus ou moins implicitement. J'ai préféré consacrer à cette question quelques développements que de renvoyer à divers chapitres du traité de Gibbs, où les relations utilisées sont plus ou moins nettement exposées.

CHAPITRE II

LOI DU DÉPLACEMENT DE L'ÉQUILIBRE

La loi du déplacement de l'équilibre a été énoncée tout d'abord par Le Châtelier dans le cas des variations de pression, par Van t'Hoff dans le cas des variations de température.

Plus tard ⁽¹⁾ M. H. Le Châtelier en a donné l'énoncé général suivant : « Tout système en équilibre chimique stable, soumis à l'influence d'une cause extérieure qui tend à faire varier soit sa température, soit sa condensation (pression, concentration) dans sa totalité ou seulement dans quelques-unes de ses parties, ne peut éprouver que des modifications intérieures qui, si elles se produisaient seules, amèneraient un changement de température ou de condensation de signe contraire à celui résultant de la cause extérieure ».

La démonstration de cette loi, comme l'a signalé M. Mouret, existe en puissance dans le traité de Gibbs ⁽²⁾. Je me propose d'exposer cette démonstration dans le cas spécial qui m'occupe.

Reprenons le cas d'une masse déterminée de chlorure de bismuth, mise dans un vase fermé en présence d'une masse déterminée d'eau. Rappelons que le système se trouve divisé en une phase solide, une phase liquide et une phase gazeuse.

En conservant les notations précédemment adoptées, nous

(1) *C. R.*, 40 novembre 1884.

(2) GIBBS. — *Équilibre des systèmes hétérogènes*. Traduction de Le Châtelier, p. 82 et suivantes.

sommes arrivés pour les variations de l'énergie à l'expression :

$$dU = T'd\eta' + T''d\eta'' + T'''d\eta''' + (\mu_1 + \mu_2 - \mu_3 - 2\mu_4) dm_2 \\ + (\mu_1 - \rho p) \delta' m_1.$$

Ou, si nous posons pour chaque phase $\Psi = U - T\eta$, on a pour la variation de la fonction Ψ (énergie utilisable) à température constante pour les trois phases :

$$d\Psi_i = dU - \Sigma T d\eta_i = (\mu_1 + \mu_2 - \mu_3 - 2\mu_4) dm_2 + (\mu_1 - \rho p) \delta' m_1.$$

Mais, dans le cas actuel, à une température déterminée l'état du système est complètement défini, si on se donne m_1 et m_2 (masse d'eau liquide et de chlorure de bismuth dissous). On peut donc poser :

$$d\Psi_i = M_1 \delta' m_1 + M_2 dm_2,$$

M_1 et M_2 étant des fonctions de l'entropie, de m_1 et de m_2 .

Pour exprimer qu'il y a équilibre, au lieu d'écrire que $dU = 0$ à entropie constante, on peut écrire que $d\Psi = 0$ à température constante, on retrouve ainsi les conditions d'équilibre $M_1 = 0$ $M_2 = 0$.

Mais nous pouvons écrire, pour les variations d'énergie et d'entropie totales :

$$dU = dQ + M_1 dm_1 + M_2 dm_2$$

avec

$$dQ = T d\eta.$$

Or,

$$dQ = C dt + \lambda_1 dm_1 + \lambda_2 dm_2 \quad (1)$$

d'où

$$dU = C dt + \lambda_1 dm_1 + \lambda_2 \delta' m_2 + M_1 dm_1 + M_2 dm_2$$

$$d\eta = \frac{C dt + \lambda_1 dm_1 + \lambda_2 dm_2}{T}.$$

(1) C désignant la quantité de chaleur qu'il faut fournir au système pour élever sa température de dt sans changer sa composition.

λ_1 et λ_2 les quantités de chaleur qu'il faut fournir pour que la température reste invariable, les masses m_1 et m_2 variant de dm_1 et de dm_2 .

Dans le cas des chlorures de bismuth, la décomposition du chlorure avec formation d'oxychlorure dégage 7^{cal}.3 d'après Thomsen : donc si dm_2 est positif, il faut fournir de la chaleur pour maintenir constante la température, et λ_2 est positif.

Exprimant que dU et $d\gamma$ sont des différentielles exactes, on a les relations analogues aux relations de Clapeyron :

$$(2) \quad \frac{\partial M_1}{\partial t} = - \frac{\lambda_1}{T}$$

$$(3) \quad \frac{\partial M_2}{\partial t} = - \frac{\lambda_2}{T}.$$

Admettons avec Gibbs que si l'équilibre est stable, on a pour toute modification infiniment petite $(d^2\psi)_t > 0$ ⁽¹⁾.

$$(d^2\psi)_t = \frac{\partial M_1}{\partial m_1} dm_1^2 + 2 \frac{\partial M_1}{\partial m_2} dm_1 dm_2 + \frac{\partial M_2}{\partial m_2} dm_2^2 > 0$$
 ⁽²⁾

ce qui suppose

$$\frac{\partial M_1}{\partial m_1} > 0.$$

$$\frac{\partial M_2}{\partial m_2} > 0.$$

Reprenons maintenant la condition d'équilibre du système $M_2 = 0$.

On en tire

$$(4) \quad \frac{\partial M_2}{\partial t} dt + \frac{\partial M_2}{\partial m_1} dm_1 + \frac{\partial M_2}{\partial m_2} dm_2 = 0,$$

dt , dm_1 et dm_2 désignant les variations des paramètres entre une position d'équilibre et la position infiniment voisine.

Par suite

$$\frac{\partial m_2}{\partial t} = - \frac{\frac{\partial M_2}{\partial t}}{\frac{\partial M_2}{\partial m_2}} = \frac{1}{\frac{\partial M_2}{\partial m_2}} \times \frac{\lambda_2}{T}$$

(¹) Cette hypothèse n'est en somme que l'extension aux phénomènes chimiques du théorème de Dirichlet. Pour sa justification, voir en particulier : H. LE CHATELIER, *Journal de Physique*, 1894 et *Leçons sur le Carbone*, 13^e leçon.

(²) L'équation complète serait à la vérité

$$dm_1 \left(\frac{\partial M_1}{\partial m_1} dm_1 + \frac{\partial M_1}{\partial m_2} dm_2 + \frac{\partial M_1}{\partial m_3} dm_3 + \frac{\partial M_1}{\partial m_4} dm_4 \right) + dm_2 \left(\frac{\partial M_2}{\partial m_1} dm_1 + \dots \right) > 0,$$

dm_3 , dm_4 pouvant s'exprimer linéairement en fonction de dm_1 et dm_2 ; les conclusions seraient les mêmes.

Mais comme $\frac{\partial M_2}{\partial m_1}$ est positif, $\frac{\partial m_2}{\partial t}$ a le signe de $\frac{\lambda_2}{T}$.

Et si, comme c'est le cas pour le chlorure, λ_2 est positif, $\frac{\partial m_2}{\partial t} > 0$.

C'est-à-dire que l'élévation de température produit une dissolution de l'oxychlorure, toutes choses égales d'ailleurs.

Remarquons que cette démonstration, purement thermodynamique, ne suppose aucune hypothèse préalable sur la nature du corps dissous.

On peut aller plus loin, et étendre la démonstration au cas de la variation d'équilibre par modification de la concentration d'un des corps.

Nous avons vu que l'on avait

$$d\Psi_t = M_1 \delta' m_1 + M_2 dm_2.$$

Donc $d^2\Psi_t = dM_1 \delta' m_1 + dM_2 dm_2$.

Mais si l'équilibre est stable, on a pour toute transformation $d^2\Psi_t > 0$.

Donc, en particulier, dM_2 et dm_2 sont de même signe.

Supposons que l'on fasse varier m_2 d'une quantité positive : M_2 augmente, et comme la condition d'équilibre est $M_2 = 0$, quand l'équilibre s'est rétabli, il s'est produit une modification qui tend à ramener M_2 vers la valeur 0, c'est-à-dire à diminuer cette quantité. Une semblable modification aurait donc, si elle s'était spontanément produite, déterminé une diminution de m_2 . Dans le cas présent, en particulier, l'addition d'eau produira une précipitation d'oxychlorure.

Jusqu'ici, nous n'avons fait aucune approximation : il importe de nous bien rendre compte des hypothèses faites.

1° En adoptant pour le travail virtuel la forme d'une différentielle totale, en faisant entrer la notion d'entropie, nous avons admis implicitement que toutes les transformations possibles étaient réversibles.

2° Nous avons admis, comme condition de l'équilibre et de stabilité de l'équilibre chimique les conditions

$$d\Psi_t = 0, d^2\Psi_t > 0.$$

Ce sont là en somme des extensions aux équilibres chimiques, et physiques des principes des travaux virtuels et de Dirichlet.

3° Nous avons négligé les résistances passives, c'est-à-dire écarté les équilibres appelés par M. Duhem *faux équilibres*.

4° Nous avons enfin fait appel à deux lois fondamentales de la chimie : la loi de conservation de la masse et la loi des nombres proportionnels.

Ces principes étant admis, toutes les conséquences que nous en avons tirées sont parfaitement rigoureuses. Les lois suivantes ne seront au contraire qu'approximatives.

CHAPITRE III

LOI DE L'ACTION DE MASSE

On a donné de la loi de l'action de masse de nombreuses démonstrations⁽¹⁾. Dans le cas de corps gazeux, auxquels on peut sans erreurs sensibles appliquer les lois des gaz parfaits, la démonstration est assez simple.

Elle est exposée dans le traité de Gibbs⁽²⁾, et repose sur cette hypothèse que l'entropie d'un mélange de gaz parfaits est égale à la somme des entropies des composants. M. Poincaré, dans son traité de thermodynamique, a discuté tout au long la validité de cette hypothèse, qui n'est nullement évidente, mais conduit à des résultats qui sont d'accord avec l'expérience.

Quoi qu'il en soit, Gibbs arrive de la sorte, pour l'expression du potentiel chimique d'un gaz dans un mélange de gaz parfaits occupant le volume v , à l'expression :

$$\mu = A + aT \ln \frac{m}{v},$$

A désignant une fonction de la température, m la masse du gaz, a la constante de la loi de Mariotte $pv = aT$ relative à la masse moléculaire ; si l'on suppose que le mélange soit formé de quatre gaz susceptibles de réagir suivant l'équation chimique



(1) GULDBERG ET WAAGE. — *Études sur les affinités chimiques*, 1867.
VAN T'HOFF. — *Berl. Ber.*, 877.

VAN T'HOFF. — *Chimie théorique*, t. I, p. 98, etc.

(2) Traduction Le Châtelier, p. 133 et suivantes.

on arrive à l'équation connue

$$(2) \quad \alpha_1 L \frac{m_1}{v} + \alpha_2 L \frac{m_2}{v} - \alpha_3 L \frac{m_3}{v} - \alpha_4 L \frac{m_4}{v} = K$$

avec

$$\frac{dK}{dt} = \frac{q}{\alpha T_2}$$

q désignant la quantité de chaleur dégagée dans la réaction chimique. C'est l'expression connue de la loi de l'action des masses ⁽¹⁾.

La loi de l'action des masses se trouvant ainsi démontrée dans le cas des corps gazeux, on peut, suivant le mode de démonstration de M. Van t'Hoff, l'étendre aux réactions entre corps dissous par la considération de parois semi-perméables et de travaux osmotiques — ou encore, suivant l'artifice indiqué par M. H. Le Châtelier, imaginer que l'on vaporise les corps en présence, qu'on les fait réagir à l'état gazeux pour redissoudre ensuite les produits de la réaction. Comme l'a fait remarquer M. Le Châtelier, ces modes de démonstration sont d'ailleurs équivalents.

Mais on peut donner de la loi de l'action de masse une autre démonstration, directement applicable dans le cas des corps dissous. Reprenons le cas du chlorure de bismuth dissous dans l'eau en présence d'acide chlorhydrique. Nous avons établi que, si l'on mesurait les masses des corps réagissant en masses moléculaires, l'équilibre était déterminé par l'équation :

$$(3) \quad \mu_1 + \mu_2 - \mu_3 - 2\mu_4 = 0.$$

Or, μ_3 , potentiel chimique de l'oxychlorure de bismuth (corps de composition constante), est fonction uniquement de la température, μ_1 , potentiel de l'eau, est égal à $p\rho$, ρ désignant le volume spécifique de l'eau, p sa tension de vapeur.

(1) Pour la démonstration de cette formule, voir :

GIBBS. — Traduction Le Châtelier.

POINCARÉ. — *Thermodynamique*.

VAN T'HOFF. — *Chimie Physique*.

LE CHÂTELIER. — *Journal de Physique*, t. III, 1884.

Mais cette tension varie, d'après la loi de Wullner, avec la concentration de la solution, et on peut écrire

$$p = f\left(\frac{m_2}{m_1}, \frac{m_3}{m_1}\right).$$

D'où, en se bornant aux deux premiers termes du développement en série, ce qui est permis si $\frac{m_2}{m_1}$ et $\frac{m_3}{m_1}$ sont assez petits (Loi de Wullner),

$$\mu_1 = p = p_0 - A_2 \frac{m_2}{m_1} - A_3 \frac{m_3}{m_1}$$

(avec A_2 et A_3 positifs), p désignant la tension de l'eau pure à la température considérée.

Reste donc à déterminer μ_2 et μ_3 . Pour cela, Gibbs considère tout d'abord la solution dans l'eau d'un seul corps.

Soit m_1 la masse de l'eau, m la masse du corps dissous. La variation d'énergie utilisable de la phase liquide, est à température constante :

$$d\Psi_l = \mu_1 dm_1 + \mu dm$$

avec

$$\mu_1 = p_0 - A \frac{m}{m_1}.$$

Mais Ψ_l étant une fonction homogène et de degré 1 de m_1 et m

$$\Psi_l = \mu_1 m_1 + \mu m$$

et par suite :

$$m_1 d\mu_1 + m d\mu = 0.$$

D'où

$$m_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial m} + m \frac{\partial \mu}{\partial m} = 0.$$

Mais

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial m} = \frac{\partial p}{\partial m} = -\frac{A}{m_1}, \quad A > 0.$$

Donc

$$-A + m \frac{\partial \mu}{\partial m} = 0, \quad \mu = A \ln m + \varphi(m_1, T).$$

Mais comme $d\Psi_i$ est une différentielle exacte,

$$\frac{\partial \mu}{\partial m_1} = \frac{\partial \mu_1}{\partial m} = - \frac{A}{m_1}.$$

Donc

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu}{\partial m_1} &= \frac{\partial \varphi}{\partial m_1} = - \frac{A}{m_1} \\ \varphi &= - ALm_1 + f(T). \end{aligned}$$

Finalement

$$(4) \quad \mu = AL \frac{m}{m_1} + f(T).$$

Telle est l'expression du potentiel lorsqu'un seul corps se trouve dissous dans l'eau, en quantité assez petite pour que la loi de Wullner soit applicable. Gibbs admet que cette expression s'applique encore, en solution suffisamment diluée, lorsqu'il y a non pas un, mais deux ou plusieurs corps dissous en présence.

En réalité, dans le cas des deux corps dissous (chlorure de bismuth et acide chlorhydrique par exemple), on a la relation fondamentale

$$m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 + m_4 d\mu_4 = 0.$$

D'où l'on tire

$$m_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial m_2} + m_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial m_2} + m_4 \frac{\partial \mu_4}{\partial m_2} = 0$$

qui équivaut à

$$m_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial m_2} + m_4 \frac{\partial \mu_2}{\partial m_4} = A_2$$

avec

$$\frac{\partial \mu_2}{\partial m_1} = - \frac{A_2}{m_2}.$$

L'intégration de cette équation aux dérivées partielles conduit à la relation

$$\mu_2 = A_2 L \frac{m_2}{m_1} + \varphi_2 \left(\frac{m_2}{m_4}, T \right)$$

φ_2 désignant une fonction arbitraire, c'est-à-dire sur laquelle il est impossible de ne rien dire a priori.

De même

$$\mu_1 = A_1 L \frac{m_1}{m_1} + \varphi_1 \left(\frac{m_1}{m_2} \right) T.$$

De sorte que, en réalité, pour que μ_2 soit encore de la forme $\mu_2 = A_2 L \frac{m_2}{m_1} + \varphi(T)$, il faut admettre ou bien que le rapport $\frac{m_2}{m_1}$ varie très peu, ou bien que la fonction φ ne dépend pas de ce rapport, du moins en solution très diluée.

Cherchons à nous rendre compte de la portée expérimentale de cette hypothèse.

Si les corps dissous dans l'eau sont tous deux à l'état gazeux, cela revient à admettre que chacun d'eux se dissout comme s'il était seul en présence de la phase liquide : ce fait est, dans la plupart des cas, conforme aux hypothèses généralement adoptées : mais il n'en va pas de même pour la dissolution d'un corps solide. On sait en effet que si l'on dissout dans l'eau un mélange de deux sels, le coefficient de solubilité de chacun d'eux est notablement modifié même en solution diluée. Soit alors un excès de sel solide A, en présence d'une certaine masse d'eau qui a déjà dissous une quantité m_B d'un autre sel B : soit μ_A le potentiel du corps A à l'état solide, μ'_A son potentiel dans la solution, l'application de la loi des phases donne la condition d'équilibre :

$$\mu_A = \mu'_A.$$

Ainsi que nous l'avons dit pour le chlorure de bismuth, à une température déterminée, μ_A est une constante : on a donc l'équation :

$$A L \frac{m_A}{m_1} + \varphi_A \left(\frac{m_B}{m_A}, T \right) = \mu_A.$$

m_A et m_B désignent les masses de sels A et B dissoutes dans une masse m_1 d'eau.

Soit :

$$\frac{m_A}{m_1} = s_A, \quad \frac{m_B}{m_1} = s_B, \quad \frac{m_B}{m_A} = u.$$

On a :

$$A L s_A + \varphi_A(u, T) = \mu_A.$$

D'où

$$A \frac{d s_A}{s_A} + \frac{\partial \varphi_A}{\partial u} du = 0$$

à température constante : donc

$$\frac{\partial s_A}{\partial u} = - \frac{1}{A} \frac{\partial \varphi_A}{\partial u}$$

Par conséquent, si les fonctions φ_A , φ_B étaient nulles ou même constantes, on aurait $\frac{\partial s_A}{\partial u} = 0$, $\frac{\partial s_B}{\partial u} = 0$, c'est-à-dire que dans la liqueur la solution de chaque sel pris isolément serait la même que si l'autre sel n'existait pas. Or l'expérience, ainsi que nous l'avons dit, prouve qu'il n'en est pas ainsi. Même en solution diluée, on sait que la présence d'un sel modifie le coefficient de solubilité d'un autre sel⁽¹⁾.

En général, si les deux sels ont un ion commun, la solubilité de chacun d'eux est diminuée : on a donc $\frac{\partial s_A}{\partial u} < 0$ ou, comme A est positif,

$$\frac{\partial \varphi_A}{\partial u} > 0.$$

On aura donc, pour le chlorure de bismuth et l'acide chlorhydrique,

$$\mu_2 = A_2 L \frac{m_2}{m_1} + \varphi_2(u, T)$$

$$\mu_4 = A_4 L \frac{m_4}{m_1} + \varphi_4(r, T)$$

(1) Voir en particulier :

CAMERON et BREAZEALE. — « Dissolution du sulfate de calcium dans les solutions aqueuses de sulfate de potassium » (*J. of. phys. chem.*, t. VIII, 1904).

BELL et TABET. — *Solubilité du gyse dans les solutions de sulfate d'ammonium* (*Ibid.*, 1906).

FOX. — *Zsitsch phys. chem.*, 41, 1902. « Solubilité de SO₂ dans l'eau et les solutions ».

GAUSS. — *ib*, 1900. *Solubilité de l'ammoniac dans l'eau et les solutions*.

RAOULT. — *C. R.*, 1877. « Solubilité de l'ammoniac dans l'eau et les solutions de potasse, de Na²NO³, etc. ».

GOODWIN. — *Ber chem. Zes.* « Solubilité du chlore dans l'eau et les solutions, » etc.

avec $u = \frac{m_1}{m_2}$, $v = \frac{m_2}{m_1}$; et nous admettrons que φ_2 et φ_4 sont des fonctions croissantes de u et v . L'équation (3) prend alors la forme

$$\mu_1 + A_2 L \frac{m_2}{m_1} + \varphi_2(u, T) - \mu_3 - 2A_4 L \frac{m_1}{m_1} - \varphi_4(v, T) = 0.$$

ou

$$A_2 L \frac{m_2}{m_1} - 2A_4 L \frac{m_1}{m_1} = \mu_3 - p_0 - A_2 \frac{m_2}{m_1} - A_4 \frac{m_1}{m_1} + \varphi_4(v, T) - \varphi_2(u, T).$$

Si les rapports $\frac{m_2}{m_1}$ et $\frac{m_1}{m_1}$ sont assez petits, on peut les négliger et écrire :

$$(4) \quad A_2 L \frac{m_1}{m_2} - 2A_4 L \frac{m_1}{m_1} = F(T) + \varphi_4(v, T) - \varphi_2(u, T)$$

en posant

$$\mu_3 - p_0 = F(T).$$

La loi de l'action de masse conduit à l'équation :

$$(4') \quad A_2 L \frac{m_2}{m_1} - 2A_4 L \frac{m_1}{m_1} = F(T).$$

Ainsi que nous l'avons dit, il est impossible de rien dire a priori sur la nature des fonctions φ_2 et φ_4 : on ne voit donc pas bien l'ordre de grandeur de l'erreur commise en attribuant à φ_2 et à φ_4 des valeurs constantes à une température déterminée.

Toutefois, si m_2 augmente, nous verrons que le rapport $u = \frac{m_1}{m_2}$ diminue : par suite le rapport $v = \frac{m_2}{m_1}$ augmente, par suite, l'expression

$$\varphi_4(v, T) - \varphi_2(u, T)$$

écrite au second membre, doit, pour une même température, augmenter lorsque m_2 augmente. C'est-à-dire que l'expression $A_2 L \frac{m_2}{m_1} - 2A_4 L \frac{m_1}{m_1}$ doit aussi, à une même température, augmenter avec m_2 .

Par conséquent, la loi d'action de masses ne doit pas être une loi rigoureuse : la quantité $A_2 L \frac{m_2}{m_1} - 2A_4 L \frac{m_4}{m_1}$ ne doit pas être constante en toute rigueur, mais, dans le cas particulier qui nous occupe, augmenter quand m_2 augmente.

La loi d'action de masse en solution ne doit donc être regardée que comme une loi approximative. Nous verrons toutefois par la suite que, dans la pratique, son degré d'exactitude est plus étendu qu'on ne serait tenté de le croire d'après ces considérations.

L'exactitude de la loi d'action de masse se trouve donc ainsi rattachée à l'exactitude de la loi de Wullner.

Il semble que j'aie fait une approximation supplémentaire en admettant qu'il n'existait pas d'acide chlorhydrique dans la phase gazeuse : en réalité, il n'en est rien. Les raisonnements précédents auraient gardé toute leur rigueur : il y aurait eu seulement une variable de plus (masse de l'acide chlorhydrique gazeux) et une équation supplémentaire reliant le potentiel (c'est-à-dire la pression) de l'acide chlorhydrique dans la phase gazeuse, à son potentiel dans la phase liquide, c'est-à-dire à la composition de cette phase.

Valeur des coefficients A_2 et A_4 . Nature de la fonction $F(T)$.

Nous avons établi que le potentiel chimique d'un corps, seul dissous dans l'eau, était de la forme

$$\mu = AL \frac{m}{m_1} + f(T).$$

Supposons que ce corps puisse exister à l'état de gaz : son potentiel dans la phase gazeuse est alors

$$\mu' = aTL \frac{m_{\text{gaz}}}{v_{\text{gaz}}} + f(T)$$

ainsi que Gibbs l'a montré pour les mélanges de gaz parfaits.

S'il y a équilibre, $\mu = \mu'$.

Mais dans l'expression (4)

$$\frac{m}{m_1} = \frac{m}{v_{\text{liq}}}.$$

en solution diluée : et d'après la loi de Henry,

$$\frac{m}{v \text{ liq.}} = \frac{m \text{ gaz}}{v \text{ gaz}} \times C.$$

Donc

$$\begin{aligned} AL \frac{m}{v \text{ liq.}} + f(T) &= aTL \frac{m \text{ gaz}}{v \text{ gaz}} + f'(T) \\ aTL \frac{m \text{ gaz}}{v \text{ gaz}} + f'(T) &= ALC \frac{m \text{ gaz}}{v \text{ gaz}} + f(T) \\ aTL \frac{m \text{ gaz}}{v \text{ gaz}} + f'(T) &= AL \frac{m \text{ gaz}}{v \text{ gaz}} + ALC + f(T) \\ A &= aT - f'(T) = ALC + f(T). \end{aligned}$$

Le coefficient a est le même pour tous les corps : il en est donc de même du coefficient A . Mais si nous supposons qu'en solution la masse moléculaire devienne i fois plus petite qu'à l'état gazeux, la masse moléculaire M (mesurée à l'état gazeux) correspondra non plus à deux volumes à 0° et sous la pression 76 centimètres de mercure, mais à $2i$ volumes a . La constante a devra donc être remplacée par i . Et on peut en général écrire

$$\mu = iaTL \frac{m_2}{m_1} + \varphi(T).$$

Ecrivons alors la loi de l'action de masse sous sa forme approximative ; elle devient dans le cas étudié :

$$(7) \quad iaTL \frac{m_2}{m_1} - 2iaTL \frac{m_2}{m_1} - F(T) = 0.$$

Le premier membre de cette équation avait été désigné par M_2 dans la démonstration de la loi du déplacement de l'équilibre : on a établi que l'on avait

$$\frac{\partial M_2}{\partial t} = - \frac{\lambda_2}{T}.$$

Donc

$$iaL \frac{m_2}{m_1} - 2iaL \frac{m_2}{m_1} - F'(T) = - \frac{\lambda_2}{T}.$$

Mais

$$i a L \frac{m_2}{m_1} - 2 i' a L \frac{m_4}{m_1} = \frac{F(T)}{T}.$$

Donc

$$\frac{F(T)}{T} = F'(T) - \frac{\lambda_2}{T}$$

ou

$$F(T) = + T F'(T) - \lambda_2.$$

Intégrant cette équation différentielle (équation de Clairaut : il vient

$$\begin{aligned} F - T \frac{dF}{dT} &= -\lambda_2 \\ \frac{F dT - T dF}{T^2} &= -\frac{\lambda_2 dT}{T^2} \end{aligned}$$

ou

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\lambda_2}{T} \right) F(T) = C T + \lambda_2.$$

L'équation d'équilibre complète est donc bien :

$$i L \frac{m_2}{m_1} - 2 i' L \frac{m_4}{m_1} = C + \frac{\lambda_2}{a T}.$$

Mais $\lambda_2 = -q$, q désignant la quantité de chaleur dégagée dans la réaction



Donc

$$i L \frac{m_2}{m_1} - 2 i' L \frac{m_4}{m_1} = C - \frac{q}{a T} = K$$

avec

$$\frac{dK}{dT} = \frac{q}{a T^2}.$$

On retrouve ainsi la formule connue.

L'intérêt de ces considérations est, comme on le sait, que ces coefficients A_2 et A_4 introduits dans la loi de l'action de masse se retrouvent dans les formules de tonométrie et de cryoscopie.

Le fait est évident pour la tonométrie : montrons-le, d'après Gibbs (Notes diverses, 2^e volume des œuvres complètes) pour la cryoscopie.

Soit une solution dans l'eau d'un corps dissous quelconque, en présence de glace.

L'énergie de la phase solide est :

$$U' = T'\eta' + \mu'_1 m'_1$$

m'_1 désignant la masse de glace.

Celle de la phase liquide,

$$U = T\eta + \mu_1 m_1 + AmL \frac{m}{m_1}$$

m_1 désignant la masse d'eau, m la masse du corps dissous.

S'il y a équilibre, on a toujours

$$T = T'$$

$$\mu_1 = \mu'_1.$$

On a de plus, si c désigne $\frac{m}{m_1}$:

$$0 = \eta' dt' + m'_1 d\mu'_1 = \eta dt + m_1 d\mu_1 + Am \frac{dc}{c}$$

en exprimant toujours que l'énergie est fonction homogène des variables pour chaque phase.

Mais comme

$$T = T' \quad dt = dt'$$

$$\mu_1 = \mu'_1 \quad d\mu_1 = d\mu'_1.$$

Faisons en sorte que $m_1 = m'_1$, ce qu'on peut toujours supposer : il vient

$$(\eta' - \eta) dt = Am \frac{dc}{c}.$$

Mais si λ est la chaleur de fusion de la glace

$$\eta' - \eta = \frac{m_1 \lambda}{T}.$$

On a donc

$$\frac{\lambda \dot{a}t}{T} = A dc.$$

C'est-à-dire

$$\frac{dt}{dc} = \frac{AT}{\lambda}.$$

Mais nous avons établi que l'on avait

$$A = aiT.$$

Donc

$$\frac{dt}{dc} = \frac{aiT^2}{\lambda}.$$

En solution diluée on a donc pour l'abaissement du point de fusion :

$$\Delta t = i \frac{aT^2}{\lambda} \times c = i \frac{aT^2}{\lambda} \times \frac{m}{m_1}$$

m et m_1 étant mesurées chacune en masse moléculaire : c'est exactement l'expression de la loi de Raoult.

Si, du cas d'un seul corps, on veut passer au cas de deux corps dissous, une loi analogue ou plutôt identique va pouvoir s'appliquer si on admet que les potentiels des deux corps dissous conservent la forme logarithmique.

Seule une longue série d'expérience pourrait, dans chaque cas particulier, indiquer si, comme dans le cas de la loi d'action de masse, l'approximation obtenue est suffisante dans la pratique courante⁽¹⁾.

Remarquons encore une fois que dans tout ce qui précède aucune hypothèse n'a été faite sur l'état des corps en solu-

(1) A la vérité, l'expression linéaire de la loi de Raoult, même dans le cas de deux corps dissous, se rattache directement à l'expression linéaire des tensions de vapeur (v. en particulier Le Châtelier, *Leçons sur le carbone*). Si donc nous admettons la loi de Wullner comme exacte, il faut admettre aussi que le point de congélation d'une solution décroît linéairement.

Des considérations précédentes, il ressort bien que les coefficients intervenant dans la loi d'action de masses doivent se retrouver dans les déterminations cryoscopiques et tonométriques. La loi de Raoult va plus loin et permet d'établir qu'aux coefficients d'ionisation près, ces facteurs sont les mêmes pour tous les corps. J'en ai donné, d'après Gibbs, la justification thermodynamique. Mais cette justification est certainement inférieure aux démonstrations précédentes; il y a certainement une grande part d'arbitraire à appliquer, par exemple, la loi de Henry à de la vapeur de chlorure de sodium en présence d'eau liquide.

tion : on peut donc, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir la théorie des ions, relier les phénomènes d'équilibre chimique aux lois de la tonométrie et de la cryoscopie.

Où l'hypothèse de M. Arrhénius devient indispensable, c'est pour expliquer la coordination existant entre les mesures de conductibilité électrique, les mesures cryoscopiques et les phénomènes chimiques ⁽¹⁾.

Dans le mode d'exposé précédent, j'ai fidèlement suivi les méthodes de démonstration employées par Gibbs. Il est inutile de rappeler ici que l'on peut tout aussi bien, quoique d'une façon moins directe et moins rigoureuse, établir ces diverses lois par la considération des pressions et des travaux osmotiques.

En 1906, M. Van Laar ⁽²⁾ a donné, par une méthode tout à fait analogue à celle de Gibbs, une démonstration des lois de l'équilibre chimique.

Pour les corps en dissolution, moyennant une hypothèse sur l'existence de ce qu'il appelle les liquides parfaits, il arrive pour l'expression du potentiel du dissolvant dans une phase liquide à la formule

$$\mu = A + Bc^2 + \frac{aT}{M} L(1 - c)$$

c désignant la concentration du corps dissous, M sa masse moléculaire, A , B , des fonctions de la température, et pour le potentiel du corps dissous à l'expression :

$$\mu' = A' + B'(1 - c)^2 + \frac{aT}{M} Lc.$$

Ces expressions sont identiques à celles que nous avons données pour des valeurs assez petites de c .

(1) Ajoutons qu'à la fin du manuscrit où se trouve démontrée la loi de Raoult (ainsi que la loi de Van t'Hoff relative aux pressions osmotiques), Gibbs avait inscrit quelques notes relatives sans doute à des travaux qu'il n'a pu achever. Dans ces notes nous relevons la suivante : Dédurre la loi d'Ostwald dans une forme plus générale. Ce qui semble indiquer que dans l'esprit de Gibbs la théorie de la conductibilité des solutions diluées devait pouvoir être rattachée à des considérations purement thermodynamiques.

(2) *Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential Van Laar*, 1906.

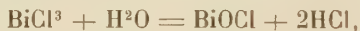
CONCLUSION

De tout ce que nous avons dit, on peut donc conclure que :

1° Le système en équilibre que nous étudions doit être divariant. La concentration de la liqueur en chlore, par exemple, doit varier avec la température et la concentration en bismuth.

2° Une élévation de température doit, dans une liqueur déterminée, amener la dissolution de l'oxychlorure : c'est-à-dire que pour une même concentration en bismuth, la concentration en chlore diminue quand la température s'élève.

3° Si la réaction chimique qui s'accomplit est bien représentée par l'équation



on doit avoir avec les notations employées

$$iL \frac{m_2}{m_1} - 2iL \frac{m_3}{m_4} = K$$

K désignant une fonction de la température, constante aux faibles concentrations, augmentant à mesure que la concentration s'élève.

4° L'addition d'eau, dans tous les cas, ne peut produire qu'une précipitation de sel basique.

DEUXIÈME PARTIE

DÉCOMPOSITION HYDROLYTIQUE DU CHLORURE DE BISMUTH

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES LIQUEURS. MÉTHODES ANALYTIQUES

Pour préparer des solutions de chlorure de bismuth, je suis, dans la plupart des expériences, parti du nitrate dit pur du commerce. Une solution acide de ce sel était additionnée d'une quantité d'eau juste suffisante pour produire une première précipitation. La liqueur surnageante était filtrée, puis reprecipitée par l'eau. Le sel basique ainsi obtenu était redissous, et l'oxyde précipité par l'ammoniaque. Cet oxyde était lavé à l'ébullition, puis dissous dans l'acide chlorhydrique ⁽¹⁾. Pour les mesures électriques et cryoscopiques,

(1) J'ai pu également opérer de la façon suivante : le sous-nitrate précipité était dissous dans l'acide chlorhydrique, cette solution était précipitée par l'eau, reprise par l'acide chlorhydrique et évaporée à sec à plusieurs reprises. Au bout de deux ou trois évaporations on ne décelait plus d'acide nitrique à la brucine. Le chlorure obtenu était purifié par des précipitations par l'eau. J'ai aussi dissous dans l'acide chlorhydrique de l'oxyde provenant du nitrate calciné.

j'ajoutais à des solutions titrées d'acide chlorhydrique du chlorure de bismuth préparé en attaquant par du chlore sec du bismuth électrolytique qu'avait bien voulu me remettre M. Broniewski.

Les nombres donnés dans les tableaux d'équilibre sont relatifs à des expériences faites sur des solutions préparées par les unes ou les autres de ces méthodes.

Pour déterminer la composition de la phase liquide, j'employais la méthode indiquée par M. Le Châtelier dans des recherches analogues sur les sels d'antimoine, c'est-à-dire que je précipitais le bismuth à l'état de sulfure par un courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de bismuth ainsi obtenu était pesé, et, dans la liqueur surnageante, l'acide chlorhydrique titré alcalimétriquement en présence de méthyle orange.

Pour vérifier l'exactitude de cette méthode, j'ai fait les deux expériences suivantes :

1° J'ai effectué le titrage alcalimétrique de volumes égaux d'une même solution d'acide chlorhydrique, après avoir fait barbotter dans l'un d'eux de l'hydrogène sulfuré.

Voici les résultats obtenus :

	Sans passage d'hydrogène sulfuré	Après passage d'hydrogène sulfuré
Nombre de centimètres cubes d'une liqueur de soude nécessaire à produire la neutralisation de 20 centimètres cubes (liqueur d'acide chlorhydrique à 13 ^{es} ,1 par litre)	5,00	5,05
Nombre de centimètres cubes d'une liqueur de soude nécessaire à produire la neutralisation de 20 centimètres cubes (liqueur d'acide chlorhydrique à 9 ^{es} ,10 par litre)	5,80	5,80

2° Ayant effectué cette première vérification, j'ai, dans une même solution de chlorure de bismuth, dosé le chlore

par la méthode habituellement suivie et par pesée directe à l'état de chlorure d'argent.

Voici les résultats obtenus :

1° Sur 10 centimètres cubes :

Bismuth	0 ^{gr} ,050
Chlore (par titrage alcalimétrique)	0, 224
Chlore (par pesée)	0, 226

2° Sur 5 centimètres cubes :

Bismuth	0 ^{gr} ,166
Chlore (par titrage alcalimétrique)	0, 273
Chlore (par pesée)	0, 270

La méthode peut donc être considérée comme donnant des résultats satisfaisants (1).

Enfin, il était nécessaire de déterminer le temps au bout duquel l'équilibre était établi : j'ai, pour cela, à des solutions limpides de chlorure de bismuth, ajouté de l'eau en quantité suffisante pour produire la précipitation de l'oxychlorure : je déterminais ensuite, au bout d'intervalles de temps variables, les quantités de chlore contenues dans 10 centimètres cubes de liqueur filtrée.

Les résultats sont contenus dans les tableaux suivants :

1° Température de 18° :

Après 3 jours	0 ^{gr} ,055
» 6 »	0, 056
» 15 »	0, 056

2° Température de 18° :

Après 3 jours	0 ^{gr} ,210
» 2 mois	0, 209

(1) MM. HERTZ et BULLA, dans le travail que j'ai signalé, dosaient le chlore par une solution titrée de soude en présence de ce phénolphtaléine : ils arrivent ainsi aux fortes concentrations, à des nombres plus élevés que les miens. Je ne puis que maintenir les résultats que j'ai vérifiés.

3° Température de 80° :

Après 12 heures	0 ^{gr} , 267
» 48 »	0, 269
» 8 jours	0, 268

Enfin, une solution limpide à 95° était abandonnée à 18°. L'oxychlorure se précipitait, et les taux de chlore successivement observés étaient les suivants :

Après 40 minutes	0 ^{gr} , 213
» 24 heures	0, 206
» 3 jours	0, 201
» 5 »	0, 202

On peut donc regarder l'équilibre comme établi au bout de 3 jours à la température ordinaire, et au bout de 12 heures à 80°.

Voici maintenant les résultats de quatre séries d'expériences effectuées aux températures de 18°, 45°, 80° et 85°.

1° Température de 18° :

Bismuth (en atomes-milligrammes par litre)	Chlore total (en atomes-milligrammes par litre)
11	517
16	594
39	729
62	859
237	1 656
261	1 757
943	4 101

2° Température de 45° :

Bismuth (en atomes-milligrammes par litre)	Chlore total (en atomes-milligrammes par litre)
24	630
31	684
117	1 136
160	1 380
965	3 871
1 251	4 783

3° Température de 30° :

Bismuth (en atomes-milligrammes par litre)	Chlore total (en atomes-milligrammes par litre)
18	543
81	873
168	1 201
251	1 504
1 643	5 538

4° Température de 85° :

Bismuth (en atomes-milligrammes par litre)	Chlore total (en atomes-milligrammes par litre)
37	622
112	926

Les résultats de ces analyses sont figurés graphiquement par les courbes de la figure 1 (voir p. 44).

Du simple aspect de ces courbes, on peut tirer les conclusions suivantes :

La concentration du chlore, à chaque température, varie d'une façon continue avec la concentration en bismuth. Comme la loi des phases nous avait permis de le prévoir, le système est donc bien divariant.

2° Pour une même concentration en bismuth, la teneur en chlore diminue quand la température s'élève : la loi du déplacement de l'équilibre permet donc de prévoir la formation d'oxychlorure qui correspond à un dégagement de chaleur : nous le vérifierons ultérieurement.

3° L'addition d'eau produit la précipitation de l'oxychlorure.

Tous ces résultats sont rapportés à des volumes de la solution : nous verrons par la suite qu'il sera nécessaire de connaître, pour l'application de la loi de l'action de masse, la masse spécifique des solutions concentrées. Pour cela, j'ai

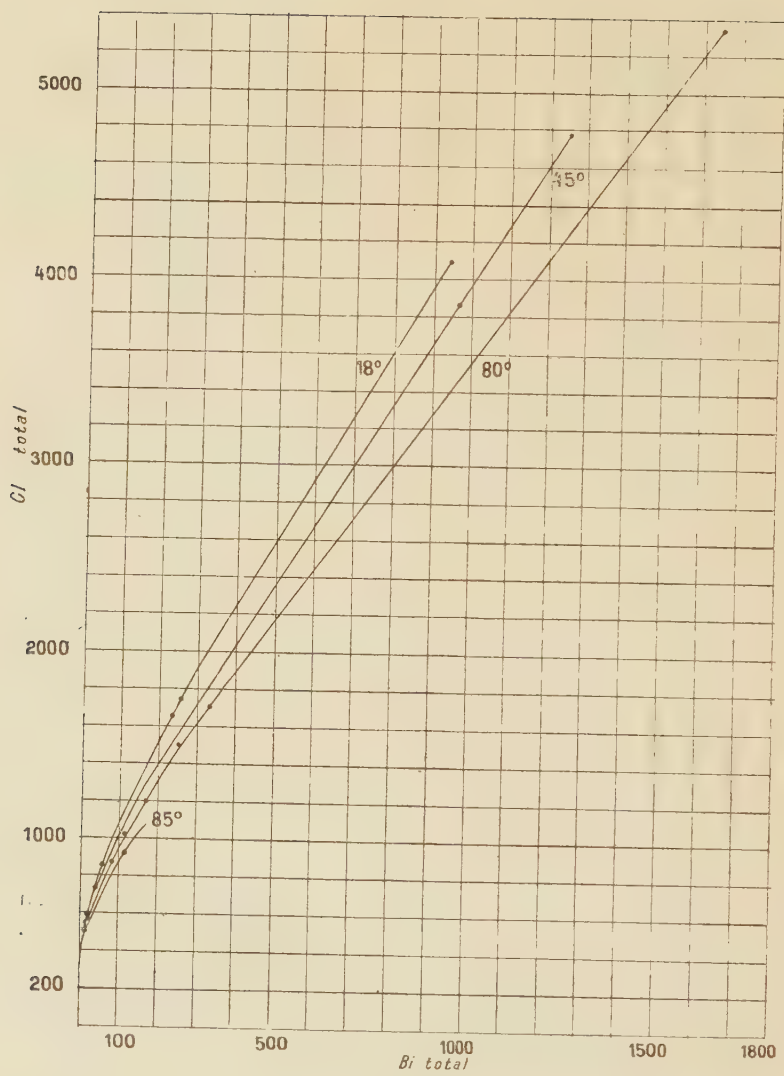


FIG. 1.

pesé dans des flacons tarés, les volumes des solutions concentrées sur lesquelles je devais opérer. Les résultats obtenus, relatifs aux solutions en équilibre à 45°, sont consignés dans le tableau suivant :

Atomes milligrammes de bismuth par litre.	31	965	1 251
Poids de 1 litre de solution . .	1 017	1 262	1 331

Soit x la teneur en bismuth, δ le poids de 1 litre diminué de 1 000 grammes.

On a sensiblement

$$\log x = 1,2 \log \delta.$$

CHAPITRE II

ESSAI D'APPLICATION DE LA LOI D'ACTION DE MASSE

Nous avons exposé, dans la première partie, les fondements théoriques de la loi d'action de masse. Si l'on admet que la décomposition hydrolytique du chlorure de bismuth est représentée par l'équation



Nous avons vu que la loi d'action de masse se traduisait par l'équation :

$$A_2 L \frac{m_2}{m_1} - 2 A_4 L \frac{m_4}{m_1} = F(T).$$

du moins dans sa forme approchée.

En admettant que l'acide chlorhydrique, acide fort, est complètement ionisé, on devrait poser $A_4 = 2$, alors l'équation devient

$$iL \frac{m_2}{m_1} - 4L \frac{m_4}{m_1} = F(T).$$

Toutefois, on peut se demander si l'équation chimique (1) répond bien à la réalité des choses, et si, en particulier, le chlorure de bismuth n'existe pas dans la solution à l'état non pas de chlorure BiCl^3 mais de chlorhydrate de chlorure.

Cette hypothèse est suggérée par les faits suivants :

1° DITTE ⁽¹⁾ et plus tard M. Engel ⁽²⁾ ont signalé l'existence

(1) DITTE. — *C. R.*, 91, 1880.

(2) ENGEL. — *Ibid.*, 106, 1888.

de chlorhydrates de chlorures de bismuth. En refroidissant à 0° une solution saturée de chlorure de bismuth et d'acide chlorhydrique, ce dernier savant a pu isoler des cristaux répondant à la formule $(\text{BiCl}^3)^2\text{HCl}, 3\text{H}^2\text{O}$;

2° On sait, depuis longtemps, que si l'on ajoute à une solution chlorhydrique de chlorure de bismuth des chlorures alcalins, la dissociation par l'eau est retardée ou même empêchée comme par l'acide chlorhydrique (¹).

Ce phénomène pourrait s'expliquer par la simple dissolution de l'oxychlorure dans les chlorures alcalins : mais c'est là une explication qui nous semble erronée. En effet, on connaît tout d'abord un grand nombre de chlorures doubles de bismuth et de potassium ou de sodium. D'autre part, l'oxychlorure de bismuth exempt d'acide est pratiquement insoluble dans les solutions alcalines : après agitation de cet oxychlorure dans une solution de chlorure de sodium, on obtient une liqueur qui, après filtration, ne précipite pas par l'hydrogène sulfuré. Enfin, si on prend une solution de chlorure de bismuth et d'acide chlorhydrique en équilibre, on constate que la neutralisation de cette liqueur par la potasse ne donne pas immédiatement de précipité : et, au moment où le précipité se produit, la liqueur est encore nettement acide au méthyl-orange.

J'avais même cherché à déterminer le rapport entre la quantité de bismuth dissous et la quantité de liqueur alcaline nécessaire pour produire la précipitation : je n'ai pu arriver à ce sujet à des résultats concordants : c'est que tout d'abord, dans ce cas comme dans les précédents, la réaction n'est pas instantanée, et par suite il n'est guère possible de saisir l'instant précis où se produit la précipitation.

D'autre part, de quelques mesures effectuées sur les états d'équilibre qui se produisent entre le chlorure de sodium, l'acide chlorhydrique, le chlorure de bismuth et l'eau, il résulte que les rapports entre le chlorure de sodium, l'acide

(¹) CAUSSE. — *C. R.*, 112 et 113, 1891 ; HERZ et BULLA, *loc. cit.*

chlorhydrique et le chlorure de bismuth sont variables d'un état à l'autre : il peut donc aisément exister plusieurs chlorures doubles de bismuth et de sodium dans la liqueur en équilibre : l'étude complète de ces états d'équilibre devenait certainement très compliquée, le système étant ici trivariant.

Il semble plus aisé, et d'ailleurs plus intéressant, de chercher à déterminer par des mesures physiques l'état du chlorure dissous. J'ai procédé par deux méthodes différentes : la méthode des conductibilités électriques et la méthode cryoscopique.

I. Cryoscopie. — Nous avons exposé comment la loi de Raoult semblait devoir s'appliquer aux solutions de mélange des sels au même titre que la loi de Wullner : toutefois, en l'absence d'indications précises sur le degré d'exactitude de cette loi, il importait de se rendre compte du degré d'approximation de la loi de Raoult appliquée à la solution complexe de chlorure de bismuth et d'acide chlorhydrique.

Supposons pour un instant que cette loi soit applicable. L'abaissement du point de congélation sera alors

$$\Delta t = A_1 c_1 + A_2 c_2,$$

c_1 désignant la concentration en acide chlorhydrique, et c_2 la concentration en bismuth. Soit s_{Bi} le nombre d'atomes-grammes de bismuth dissous dans 100 centimètres cubes de solution, s_{Cl} le nombre total d'atomes de chlore dissous dans le même volume. On a

$$c_1 = s_{\text{Cl}} - n s_{\text{Bi}}, \quad c_2 = s_{\text{Bi}},$$

n désignant le nombre total d'atomes de chlore combinés au chlorure de bismuth.

Nous avons donc

$$\Delta t = A_1 (s_{\text{Cl}} - n s_{\text{Bi}}) + A_2 s_{\text{Bi}}.$$

Supposons que nous étendions progressivement d'eau une

solution contenant à l'origine un excès d'acide chlorhydrique, le rapport $\frac{s_{\text{Cl}}}{s_{\text{Bi}}}$ reste constant et égal à K pour les diverses liqueurs ainsi obtenues, et on peut poser

$$s_{\text{Bi}} [A_1 K - n + A_2] = M s_{\text{Bi}},$$

M désignant une quantité constante si n est constant.

Si donc la loi de Raoult est applicable, Δt doit être fonction croissante et linéaire de s_{Bi} .

On peut de cette façon effectuer des mesures très exactes, les concentrations en bismuth étant inversement proportionnelles aux dilutions progressives.

Pour effectuer des mesures cryoscopiques, j'employais une méthode recommandée par Raoult : la solution était placée dans le moufle d'un premier réfrigérant appelé refroidisseur ; on déterminait ainsi une première valeur du point de congélation, faussée par l'erreur de surfusion, mais qui donnait du point de congélation une valeur approchée. On laissait alors l'éprouvette cryoscopique se réchauffer à l'air, puis quand il n'y avait plus que quelques parcelles de glace, on reportait l'éprouvette dans le moufle d'un second réfrigérant, dont la température était très voisine de la température de congélation cherchée : on arrive à ce résultat soit en employant pour le second réfrigérant des mélanges appropriés dont Raoult a donné la formule, soit simplement en ajoutant soit de la glace, soit du sel dans un mélange de sel, de glace et d'eau. On arrive ainsi à obtenir des nombres qui ne diffèrent pas entre eux de plus de $\frac{1}{100}$ de degré.

Voici, dans ces conditions, les résultats auxquels je suis parvenu :

1^{re} Série d'expériences. — Liqueur primitive contenant par litre :

Bi	0 ^{atg} ,385
Cl	2 ^{atg} ,614

25 centimètres cubes de cette liqueur étaient additionnés de quantités d'eau progressivement croissantes.

Soit a le nombre de centimètres cubes d'eau ajoutés : les concentrations sont proportionnelles à $\frac{1}{25+a}$; si donc la formule linéaire est applicable, le produit $p = \Delta t(25 + a)$ est constant ; les résultats obtenus ont été les suivants :

a	Δt	p
11 ^{cc} , 7	4,84	177
13, 2	4,62	176
17, 4	4,12	175
19, 3	3,94	176
21, 0	3,84	176

Au moment de la dernière opération, un louche commençait à se produire.

2° *Série*. — 10 centimètres cubes de la même liqueur primitive sont additionnés de 20 centimètres cubes d'une solution d'acide chlorhydrique à 0^{atg},509 par litre.

On a alors $p = \Delta t(30 + a)$.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

a	Δt	p
0	3,44	103
0,5	3,42	104
2,1	3,26	104
2,9	3,18	104
5,1	2,98	104 (précipité)

3° — Dans une troisième série d'expériences, je suis parti d'une solution contenant par litre 0,616^{ctg} de chlore et 0,021^{ctg} de bismuth : 50 centimètres cubes de cette solution ont été additionnés successivement de 5,10 et 15 centimètres cubes d'eau, cette dernière addition produisant un louche.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

α	Δt	p
0	2,66	133
5	2,45	134
10	2,20	132
15	2,10	136

On voit qu'en résumé la loi de Raoult se vérifie, dans le cas actuel, avec une exactitude assez satisfaisante, les écarts atteignant au plus 2 0/0, du moins dans le voisinage de la région d'équilibre : il n'en irait plus de même pour les solutions contenant un grand excès de chlore; nous verrons, à propos des mesures de conductibilité, que ces faits peuvent s'interpréter en admettant la formation de plusieurs chlorhydrates de chlorure. Ceci étant, j'ai mesuré les points de congélation de solutions en équilibre dans les conditions suivantes : du chlorure de bismuth anhydre ayant été préparé par action de chlore sec sur du bismuth, le produit était enfermé dans des ampoules scellées, puis dissous dans des solutions d'acide chlorhydrique à titre connu.

On ajoutait des quantités progressivement croissantes d'acide chlorhydrique ou de chlorure, de façon à ce qu'il ne restât au fond du flacon que de très faibles quantités d'oxychlorure non dissous : dans ces conditions, on avait bien à faire à une solution en équilibre, et le chlore contenu dans cette solution était la somme du chlore de l'acide chlorhydrique et de celui du bismuth. En effet, la très faible quantité d'oxychlorure formé ne pouvait pas introduire de variation sensible dans le taux d'acide chlorhydrique. J'ai d'ailleurs vérifié par l'analyse qu'il en était bien ainsi : une solution d'acide chlorhydrique employée contenait par litre 0,650 : après y avoir dissous du chlorure de bismuth, on retrouvait une proportion de bismuth de 0,027 : la quantité de chlore théorique devait donc être $0,650 + 3 \times 0,027 = 0,731$.

L'analyse en a donné 0,733.

Dans cette analyse, le point de congélation trouvé pour l'acide

Pour les deux premières expériences, j'avais, comme je l'ai dit, ajouté du chlorure anhydre à des solutions connues d'acide chlorhydrique. Pour les deux autres, le titre en acide chlorhydrique avait été obtenu par analyse.

Les divers points se groupent très sensiblement sur une même droite (fig. 2).

On peut reprocher à ces chiffres d'être relatifs à des concentrations en acide et bismuth relativement assez voisines :

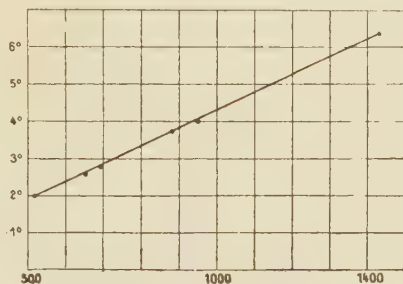


FIG. 2

c'est qu'il est en effet impossible de s'écarter notablement des concentrations que nous avons adoptées. En effet, à de plus basses concentrations, la proportion de bismuth est très faible par rapport à la proportion d'acide chlorhydrique, l'action du sel de bismuth dissous est par suite négligeable. Dans le cas des plus fortes concentrations, un abaissement de température produirait une précipitation notable d'oxychlorure et, par suite, les mesures seraient impossibles. De ces chiffres il résulte que le point de congélation d'une solution d'acide chlorhydrique n'est pas abaissé par addition de chlorure de bismuth.

On peut interpréter ce fait en admettant qu'il se forme ou bien le chlorure de Engel $(\text{BiCl}_3)_2\text{HCl}$ ou bien le chlorure $\text{BiCl}_3 \cdot \text{HCl}$, et en attribuant à ces acides complexes le même coefficient d'abaissement moléculaire qu'à l'acide chlorhydrique. La formation de chlorhydrates supérieurs amènerait à attribuer à un corps de la forme $\text{BiCl}_3 \cdot n\text{HCl}$ le même coefficient qu'à n molécules d'acide chlorhydrique, ce qui est peu vraisemblable, et incompatible avec la théorie des ions.

II. Conductibilités électriques. — Pour mesurer les conductibilités électriques, j'ai employé sur les indications de M. Le Châtelier une méthode recommandable par son extrême simplicité, et dont les indications sont très suffi-

santes pour des déterminations subséquentes à des mesures chimiques. Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 3. Deux tubes capillaires T_1 et T_2 sont remplis d'une solution type et de la solution dont on veut déterminer la conductibilité. On peut, au moyen de l'interrupteur I_1 , mettre

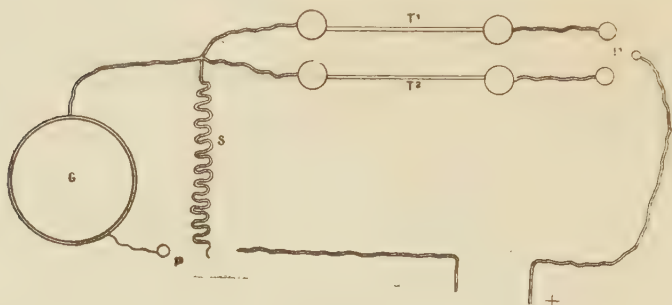


FIG. 3

l'un ou l'autre de ces tubes dans un circuit dont les pôles communiquent avec le secteur. Un shunt S permettrait de faire passer dans un galvanomètre G une partie du courant.

Supposons tout d'abord les deux tubes remplis de la même solution de résistivité ρ . Les courants passant dans les galvanomètres sont respectivement égaux à

$$i_1 = \frac{E}{K_1 \rho}$$

$$i_2 = \frac{E}{K_2 \rho}$$

E désignant le voltage du secteur au moment des mesures K_1 et K_2 , deux coefficients dépendant uniquement des longueurs et des sections des deux tubes.

On a donc

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{K_2}{K_1}$$

or le rapport $\frac{i_1}{i_2}$ est donné par les indications du galvanomètre : on peut donc en conclure la valeur du rapport.

Reprenons maintenant la même mesure en conservant la solution type dans le tube T_1 et en mettant dans le tube T_2 la

solution dont on veut mesurer la conductibilité : on a de même

$$i_1' = \frac{E'}{K_1 \rho}$$

$$i_2' = \frac{E'}{K_2 \rho'},$$

d'où

$$\frac{i_1'}{i_2'} = \frac{K_2 \rho'}{K_1 \rho}.$$

Or on lit sur le galvanomètre la valeur du rapport $\frac{i_1'}{i_2'}$. On a calculé d'autre part le rapport $\frac{K_2}{K_1}$: on en déduit donc la valeur de $\frac{\rho'}{\rho}$.

Cherchons maintenant à nous rendre compte de la sensibilité de la méthode, et, pour cela, analysons les causes d'erreurs possibles.

1° *Polarisation des électrodes.* — Les électrodes employées étaient des fils de platine plongeant dans les solutions. Le voltage à considérer est donc non pas le voltage du secteur, mais ce voltage diminué de la force électromotrice de polarisation. Mais il faut remarquer que les forces électromotrices de polarisation sont toujours très faibles : de sorte que l'on peut sans erreur sensible admettre que cette erreur disparaît dans l'expression du rapport $\frac{\rho'}{\rho}$.

Soit en effet deux solutions S et S' dont on veut comparer les conductibilités ; dans une première expérience les deux tubes sont remplis de la solution S, et on a les équations

$$i_1 = \frac{E + \varepsilon}{K_1 \rho} \quad i_2 = \frac{E + \varepsilon}{K_2 \rho}$$

ε désignant la force électromotrice de polarisation relative à la solution S : D'où encore

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{K_2}{K_1}.$$

Dans la seconde expérience, il y a de la solution S dans le premier tube, de la solution S' dans le second. On a alors

$$i_1' = \frac{E' + \varepsilon}{K_1 \rho} \quad i_2' = \frac{E' + \varepsilon'}{K_2 \rho'}$$

ε' désignant la force électro-motrice de polarisation pour la seconde solution. Donc

$$\begin{aligned} \frac{i_1'}{i_2'} &= \frac{E' + \varepsilon}{E' + \varepsilon'} \times \frac{K_2}{K_1} \times \frac{\rho'}{\rho}, \\ \frac{\rho'}{\rho} &= \frac{K_1}{K_2} \times \frac{E' + \varepsilon'}{E' + \varepsilon} \times \frac{i_1'}{i_2'} \end{aligned}$$

et le rapport $\frac{K_1}{K_2}$ est déterminé ; or les rapports $\frac{\varepsilon}{E'}$, $\frac{\varepsilon'}{E}$ sont toujours de l'ordre de $\frac{1}{100}$, et, par suite, on commet une erreur inférieure à $\frac{1}{100}$ en donnant la valeur $\frac{E'}{E}$ au rapport.

2° Erreur dans la position des électrodes dans les tubes.

Les fils de platine peuvent être enfoncés plus ou moins profondément dans les tubes à électrolytes. Il en résulte donc une certaine indétermination dans la valeur du rapport K. Mais dans les tubes la partie capillaire, de 50 centimètres de long environ, avait un diamètre intérieur d'environ 2 millimètres. On enfonçait les électrodes dans une partie renflée de 5 millimètres de diamètre environ.

La résistance totale est alors

$$R = \rho \left(\frac{l}{S} + \frac{\eta}{S_1} + \frac{\eta_1}{S_1} \right)$$

l désignant la longueur de la partie capillaire, η et η_1 les distances des extrémités des électrodes aux entrées des parties capillaires de chaque côté, S et S_1 les sections de la partie capillaire et de la partie renflée. Donc

$$K = \frac{l}{S} + \frac{\eta}{S_1} + \frac{\eta_1}{S_1}$$

ou, avec les grandeurs employées :

$$K = \frac{1}{\pi} \left[\frac{500}{1} + \frac{\eta + \eta_1}{6,25} \right].$$

Mais les nombres η et η_1 sont seulement de quelques millimètres : le terme $\frac{\eta + \eta_1}{6,25}$ est donc très inférieur au $\frac{1}{500}$ de la valeur de K , et par suite, *a fortiori*, les écarts pouvant résulter de ces variations, sont certainement très inférieurs au $\frac{1}{100}$.

3° Les lectures de déviation étaient faites par la méthode du miroir sur une règle divisée placée à un mètre du galvanomètre : cette règle était graduée en millimètres et l'on pouvait apprécier au moins le demi-millimètre. Donc, lorsque la déviation était de 100 divisions, ce qui était la valeur moyenne, on pouvait compter sur une précision de $\frac{1}{200}$ dans les lectures (1).

Une première vérification de l'exactitude de la méthode résulte des mesures du rapport $\frac{K_1}{K_2}$ effectué avec diverses solutions.

1° Solution d'acide chlorhydrique à 0^mol^g,650 par litre.

La même solution étant contenue dans les deux tubes, on a observé des déviations de 109 et 179 divisions : d'où le rapport 1,642.

2° Solution d'acide à 0^mol^g,694 par litre.

La même solution remplissant les deux tubes, on a observé des écarts de 113,5 et 184,5. D'où $\frac{K_1}{K_2} = 1,625$.

3° Solution d'acide chlorhydrique à 1^mgr,428 par litre (le galvanomètre était shunté avec une résistance plus faible que dans les mesures différentes).

La même solution remplissant les deux tubes, on a observé des déviations de 67 et 110 divisions.

D'où $\frac{K_1}{K_2} = 1,641$.

(1) Il faut enfin tenir compte de l'échauffement possible des solutions : mais le courant étant très faible (quelques milliampères) et le temps des mesures très court, cet échauffement doit être très faible et pratiquement le même dans des solutions de conductibilité très voisines.

L'écart maximum observé est donc de 0,017 soit de 1,08 %. L'écart moyen est de 0,6 %.

Ces expériences éliminent l'influence des forces électro-motrices de polarisation : Nous avons pu prévoir que l'influence de ces forces électro-motrices était négligeable : il est toutefois nécessaire de le vérifier. Pour cela une première expérience ayant été faite, sans rien changer au dispositif expérimental, j'inversais le sens du courant. L'influence des forces électro-motrices de polarisation se trouvait ainsi doublée. Voici le résultat d'expériences portant sur des solutions d'acide chlorhydrique à $0^{\text{mol}},650$ (dite solution n° 1), $0^{\text{mol}},329$ (solution n° 2) et $0^{\text{mol}},218$ (solution n° 3).

1° Les deux tubes étaient remplis de la solution n° 1 :

Premières lectures.	déviati on	109	179
Deuxièmes lectures (après in-			
version)	»	108	180
Rapports des déviations : 1,642			
1,651.			

2° Le premier tube était rempli de la solution n° 1, le second de la solution n° 3 :

Premières lectures.	déviati on	116	69
Deuxièmes lectures	»	115	68
Rapports des déviations : 1,695			
1,691.			

3° Le premier tube était rempli de la solution n° 2, le second de la solution n° 3 :

Premières lectures.	déviati on	59	65
Deuxièmes lectures	»	59	65

Dans tous les cas, les rapports obtenus en faisant passer le courant dans des sens opposés différent entre eux de moins de 1 %.

On peut donc bien admettre que la méthode adoptée donne des résultats exacts à moins de 1 % près, c'est-à-dire

avec une précision au moins égale à celle que l'on peut espérer atteindre en analyse chimique.

Voici maintenant à quels résultats m'a conduit la mesure de la conductibilité dans les solutions en équilibre. (Les mesures portent sur les solutions déjà employées pour les mesures cryoscopiques).

1° Solution d'acide chlorhydrique à 0,650.

Même solution ayant dissous un excès de chlorure de bismuth : $\frac{\rho}{\rho'} = 1$, (ρ résistivité de la solution de chlorure, résistivité de la solution d'acide).

2° Solution d'acide chlorhydrique à 0,694 par litre :

Même solution ayant dissous du chlorure de bismuth en excès.

$$\frac{\rho}{\rho'} = 1,008.$$

3° Solution d'acide chlorhydrique à 1^m,428.

Même solution ayant dissous du chlorure

$$\frac{\rho}{\rho'} = 1,007.$$

Enfin j'ai repris les mesures de conductibilité pour les solutions sur lesquelles j'avais fait des mesures cryoscopiques comparatives.

L'un des tubes était rempli d'acide chlorhydrique à 1,428, on versait dans les autres successivement les diverses solutions. On arrive de la sorte aux résultats suivants :

Solution	$\frac{\rho}{\rho'}$ (ρ' = résistivité de la solution à 1,428)
Acide chlorhydrique à 0,694 .	1,77
» à 0,952 .	1,36
» à 0,881 .	1,48
» à 1,076 .	1,23

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4 ; on

voit, qu'ici encore, la résistivité ne semble pas modifiée par l'introduction du chlorure de bismuth.

On peut interpréter ce fait de plusieurs façons :

1° En admettant que le chlorure de bismuth existe dans la solution à l'état de chlorure non ionisé.

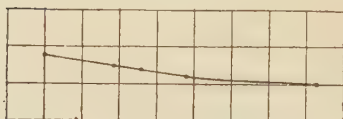


FIG. 4

2° En admettant, comme nous l'avons indiqué, la formation des chlorhydrates de chlorures : c'est l'hypothèse

compatible avec les résultats de la cryoscopie.

C'est celle que nous adopterons pour les concentrations moyennes.

La conductibilité des solutions d'acide chlorhydrique n'est pas modifiée par la dissolution du chlorure de bismuth, quand la concentration est voisine de la concentration d'équilibre : mais il n'en va plus de même dans les solutions très diluées où l'acide est en excès.

Voici en effet le résultat d'expériences effectuées sur une solution d'acide chlorhydrique, où l'on avait dissous du chlorure de bismuth, de façon à ce qu'il y eût excès d'acide chlorhydrique.

La solution primitive contenait par litre 0^{mdg},650 d'acide chlorhydrique : on y avait dissous 0^{alg},008 de bismuth (à l'état de chlorure anhydre).

La solution ainsi obtenue était alors diluée dans les proportions suivantes, avec la solution mère d'acide chlorhydrique.

Liqueurs	Volume de la solution de chlorure	Volume de la solution mère d'acide chlorhydrique
1	50 ^{cc}	0 ^{cc}
2	50	25
3	50	50
4	50	150

Les mesures ont donné pour les valeurs du rapport (ρ' résistivité de la solution mère d'acide chlorhydrique).

Liqueurs	$\frac{\rho}{\rho'}$
1	1,011
2	1,034
3	1,029
4	1,007

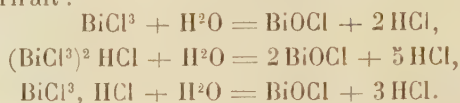
Des chiffres précédents, il résulte que la conductibilité d'une solution hors d'équilibre commence par diminuer si on l'étend progressivement de la solution correspondante d'acide chlorhydrique, pour croître ensuite et se rapprocher asymptotiquement de la conductibilité de la solution d'acide. Ce dernier fait étant évident, la concentration de la solution limite étant la même que celle de la solution d'acide.

Ici encore, on peut interpréter ces résultats en admettant qu'à des concentrations en chlorure de bismuth s'écartant notablement de la concentration d'équilibre, il se forme des chlorhydrates de chlorures supérieurs.

APPLICATION DE LA LOI D'ACTION DE MASSES

Des résultats précédents, il ressort qu'aux concentrations où ont été effectuées les mesures cryoscopiques le chlorure de bismuth ne peut exister en solution qu'à l'état de chlorhydrate de chlorure, vraisemblablement à l'état de chlorhydrate $(\text{BiCl}^3)^2 \text{HCl}$ ou $\text{BiCl}^3, \text{HCl}$. Toutefois, nous verrons qu'à de fortes concentrations, la quantité de chlore est insuffisante pour que l'on puisse admettre l'existence de ces chlorhydrates : il est donc naturel, dans ces conditions, d'admettre que le chlorure de bismuth existe tout d'abord en solution à l'état de chlorhydrate de chlorure, pour passer ensuite à l'état de chlorure normal.

Dans chacun de ces trois états, la réaction de décomposition s'écrit :



Dans la première hypothèse, la loi d'action de masses s'écrit

$$\log s_{\text{Bi}} - 4 \log s_{\text{HCl}} = \text{K},$$

en admettant que l'acide chlorhydrique est complètement ionisé, le chlorure de bismuth ne l'étant pas, cette dernière hypothèse est d'accord avec les résultats obtenus pour la conductibilité électrique ; d'ailleurs la loi d'action de masses ne s'appliquerait pas avec un autre coefficient.

Dans le second cas, la loi d'action de masses fournit l'équation

$$2 \log s_{\text{Bi}} - 10 \log s_{\text{HCl}} = \text{K},$$

en admettant la valeur 2 pour le coefficient d'ionisation du chlorhydrate de chlorure, ce qui est conforme aux résultats de la cryoscopie et des mesures de conductibilité.

Enfin, dans la dernière hypothèse, l'équation devient

$$2 \log s_{\text{Bi}} - 6 \log s_{\text{HCl}} = \text{K}$$

ou

$$\log s_{\text{Bi}} - 3 \log s_{\text{HCl}} = \text{K}.$$

Examinons les résultats obtenus dans chacun de ces trois cas.

I. Hypothèse BiCl^3 . $\text{K} = \log s_{\text{Bi}} - 4 \log s_{\text{HCl}}$.

1° *Expériences à 43° :*

$x = s_{\text{Bi}}$ Nombre d'atomes-mgr de bismuth par litre	$\log s_{\text{Bi}}$	y Nombre d'atomes-mgr de chlore par litre	$s_{\text{HCl}} = y - 3x$	$\log s_{\text{HCl}}$	K
44	1,041	517	484	2,684	— 9,695
46	1,204	594	546	2,737	— 9,74
39	1,591	729	612	2,886	— 9,55
63	1,729	859	673	2,828	— 9,58
237	2,734	1656	945	2,975	— 9,52
261	2,414	1757	774	2,988	— 9,53
943	2,974	4101	1272	3,104	— 9,44

2° Expériences à 45° :

$x = s_{\text{Bi}}$	$\log s_{\text{Bi}}$	y	$s_{\text{HCl}} = y - 3x$	$\log s_{\text{HCl}}$	K
6	0,778	461	443	2,646	— 9,80
24	1,380	630	538	2,746	— 9,60
31	1,491	684	591	2,771	— 9,60
117	2,068	1136	785	2,894	— 9,50
965	2,984	3871	976	2,989	— 8,97
1251	3,097	4783	1030	3,012	— 8,95

3° Expériences à 80° :

$x = s_{\text{Bi}}$	$\log s_{\text{Bi}}$	y	$s_{\text{HCl}} = y - 3x$	$\log s_{\text{HCl}}$	K
18	1,255	543	489	2,689	— 9,94
81	1,908	873	630	2,799	— 9,28
168	2,225	1201	697	2,843	— 9,14
251	2,399	1504	751	2,875	— 9,10
330	2,518	1707	717	2,855	— 8,90
1643	3,214	5538	609	2,784	— 7,90

II. Hypothèse $(\text{BiCl}_3)_2\text{HCl}$. $K = 2 \log s_{\text{Bi}} - 10 \log s_{\text{HCl}}$.

4° Expériences à 18° :

x	$s_{\text{Bi}} = \frac{x}{2}$	$\log s_{\text{Bi}}$	y	$s_{\text{HCl}} = y - 7s_{\text{Bi}}$	$\log s_{\text{HCl}}$	K
11	5,5	0,740	517	478,5	2,679	— 25,31
16	8	0,903	594	538	2,730	— 25,50
39	19,5	1,290	729	592,5	2,772	— 25,14
62	31	1,491	859	642	2,807	— 25,09
237	118,5	2,069	1656	826,5	2,917	— 25,04
261	130,5	2,115	1757	843,5	2,925	— 25,02
943	471,5	2,673	4101	800,5	2,903	— 23,69

2° *Expériences à 45° :*

x	s_{Bi}	$\log s_{\text{Bi}}$	y	s_{HCl}	$\log s_{\text{HCl}}$	K
6	3	0,477	461	440	2,643	— 25,48
24	12	1,079	630	546	2,737	— 25,42
31	15,5	1,190	684	575,5	2,759	— 25,21
117	58,5	1,767	1136	726,5	2,860	— 25,07
965	482,5	2,683	3871	493,5	2,623	— 20,87
1251	625,5	2,796	4783	404,5	2,606	— 20,47

3° *Expériences à 80° :*

x	s_{Bi}	$\log s_{\text{Bi}}$	y	s_{HCl}	$\log s_{\text{HCl}}$	K
18	9	0,954	543	480	2,681	— 24,91
81	45,5	1,658	873	554,5	2,743	— 24,12
168	84	1,924	1201	633	2,801	— 24,07
251	125,5	2,098	1504	625,5	2,796	— 23,77
330	165	2,217	1707	552	2,741	— 22,98
1643	821,5	2,914	5538	»	»	»

III. Hypothèse BiCl^3 , HCl . $K = \log s_{\text{Bi}} - 3 \log s_{\text{HCl}}$.

4° *Expériences à 18° :*

$x = s_{\text{Bi}}$	$\log s_{\text{Bi}}$	y	$s_{\text{HCl}} = y - 4x$	$\log s_{\text{HCl}}$	K
11	1,041	517	473	2,675	— 6,98
16	1,204	594	530	2,724	— 7,07
39	1,591	729	583	2,765	— 6,70
62	1,929	859	611	2,786	— 6,63
237	2,374	1656	708	2,850	— 6,18
261	2,414	1757	713	2,853	— 6,14
943	2,974	4101	329	2,517	— 4,58

2° *Expériences à 45° :*

$x = s_{\text{Bi}}$	$\log s_{\text{Bi}}$	y	$s_{\text{HCl}} = y - 4x$	$\log s_{\text{HCl}}$	K
6	0,778	461	437	2,640	— 7,14
24	1,380	630	534	2,727	— 6,80
31	1,491	684	560	2,748	— 6,75
117	2,068	1136	668	2,824	— 6,40
965	2,984	3871	11	1,041	— 0,13
1251	3,097	4783	»	»	»

3° *Expériences à 80° :*

$x = s_{\text{Bi}}$	$\log s_{\text{Bi}}$	y	$s_{\text{HCl}} = y - 4x$	$\log s_{\text{HCl}}$	K
18	1,255	543	471	2,673	— 6,76
81	1,903	873	549	2,739	— 6,41
168	2,225	1201	529	2,723	— 5,94
251	2,399	1504	500	2,698	— 5,70
330	2,518	1707	387	2,587	— 5,25
1643	3,214	5538	»	»	»

Cherchons maintenant quelles conclusions on peut tirer de ces chiffres :

1° *Expériences à 18°.* — Jusqu'à la concentration de 300 atomes-milligrammes de bismuth par litre, la loi des masses s'applique d'une façon remarquable dans l'hypothèse de l'existence du chlorhydrate $(\text{BiCl}_3)_2\text{HCl}$.

L'écart maximum entre les constantes et leur valeur moyenne est de 0,22, soit de 0,8 %.

Or, si on admet pour les analyses une précision moyenne de 1 %, le calcul prouve qu'il faut prévoir sur la valeur de K une erreur de 0,12 : les écarts observés sont donc à peine supérieurs aux erreurs d'expériences. Il semble bien toutefois que la valeur de K diminue d'une façon constante en valeur absolue, exception faite toutefois de la seconde expérience où l'on observe un écart en sens inverse vraisemblablement attribuable à une erreur d'analyse.

René Dubrisay.

Si on admet l'existence du chlorure BiCl_3 , HCl , on obtient encore une variation régulière de la constante K : mais l'accord est beaucoup moins bon ⁽¹⁾.

Dans les deux hypothèses, le dernier chiffre trouvé diffère nettement des précédents : il y a donc lieu d'admettre, à cette concentration, la formation, du moins partielle, de chlorure BiCl_3 .

2° *Expérience à 45°*. — Dans cette nouvelle série, l'accord avec la loi d'action de masses est encore pratiquement réalisé aux faibles concentrations. Nous avons, à cette température, déterminé les densités des solutions : cette mesure va nous permettre d'apporter une correction aux résultats, du moins aux forces de concentration.

Soit en effet p le poids d'un litre de solution : aux faibles concentrations, $p = 1\,000$, de sorte que l'on peut regarder les chiffres précédents aux basses concentrations comme relatives à 1 000 grammes d'eau. Au contraire, aux concentrations élevées, p est supérieur à 1 000, et si $m_{\text{H}_2\text{O}}$ et m_{Bi} sont les masses de bismuth et d'eau contenues dans un litre, on a

$$s_{\text{Bi}} = \frac{m_{\text{Bi}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} \times 1\,000$$

s_{Bi} désignant, comme dans les expériences précédentes, la concentration rapportée à 1 000 grammes d'eau.

De sorte qu'en réalité l'équation de la loi d'action de masses devient

$$2 \log m_{\text{Bi}} - 10 \log m_{\text{HCl}} + (2 - 10) \log \frac{1\,000}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = K$$

il faut donc diminuer la valeur trouvée pour la constante K de

$$8 \log \frac{1\,000}{m_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

(1) Alors que les erreurs expérimentales ne devraient entraîner qu'une indétermination de 0,04 sur les chiffres trouvés.

En effectuant le calcul pour les deux dernières expériences de la série, on trouve, pour les termes correctifs

$$\gamma \times 0,004 = 0,32 \quad \text{et} \quad \gamma \times 0,05 = 0,40$$

et les valeurs de K deviennent :

$$- 21,19 \quad \text{et} \quad - 20,87$$

ces valeurs s'écartent notablement des chiffres précédents et l'écart est beaucoup plus considérable que dans les expériences à 18°.

Dans l'hypothèse de l'existence du chlorure BiCl^3 , HCl , de même qu'à 18 degrés, l'accord est beaucoup moins bon que dans l'hypothèse précédente pour les quatre premières mesures.

3° Enfin, dans les expériences à 80°, l'accord avec la loi d'action de masses est à peine acceptable pour la concentration de 81 atomes-milligrammes par litre : ensuite il n'existe plus aussi bien dans l'hypothèse de l'existence du chlorure BiCl^3 , ^2HCl que dans l'hypothèse de l'existence du chlorure BiCl^3 , HCl .

Il est donc naturel d'admettre que ces chlorhydrates sont beaucoup moins stables à températures élevées qu'à froid.

En résumé, la loi d'action de masses s'applique d'une façon très satisfaisante dans le cas des concentrations moyennes et en admettant l'existence du chlorhydrate $(\text{BiCl}^3)^2\text{HCl}$. L'accord est beaucoup moins bon en admettant l'existence du chlorure BiCl^3 , HCl .

L'accord se prolonge toutefois beaucoup moins longtemps à mesure que la température s'élève. Cela conduit à admettre que le chlorhydrate de chlorure est plus stable à froid qu'à chaud.

En résumé, la loi d'action de masse, là où elle s'applique, conduit bien à admettre les mêmes coefficients d'ionisation que ceux qui étaient fournis soit par la conductibilité électrique, soit par la cryoscopie. A basse température, et à faibles concentrations, elle s'accorde parfaitement avec l'existence du chlorure $(\text{BiCl}^3)^2\text{HCl}$ compatible avec les mesures

électriques et cryoscopiques. Elle s'accorde moins bien avec l'existence du chlorhydrate BiCl^3 , HCl ; il ne nous semble pas toutefois possible d'affirmer l'existence de l'un ou l'autre de ces corps. Dans les deux cas, la quantité K augmente avec la concentration, comme nous l'avions prévu théoriquement.

Enfin, la loi d'action de masse nous apprend que le chlorhydrate de chlorure, quel que soit celui qui existe, est moins stable à chaud qu'à froid.

On a représenté sur la figure 5 les courbes relatives aux équilibres à 18, 45 et 80°, en portant en abscisses $\log s_{\text{Bi}}$ et en

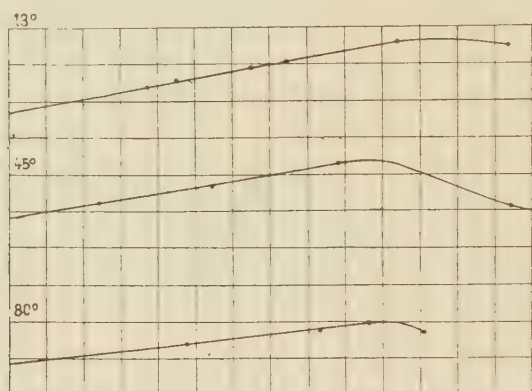


FIG. 5

ordonnées $\log s_{\text{HCl}}$ dans l'hypothèse de l'existence du chlorure $(\text{BiCl}^3)^2\text{HCl}$.

TROISIÈME PARTIE

DÉCOMPOSITION DU BROMURE DE BISMUTH

Pour avoir une solution de bromure de bismuth bien exempte de brome libre, je préparais de l'oxyde de bismuth à partir du nitrate cristallisé et je dissolvais cet oxyde dans une solution d'acide bromhydrique bien exempte de brome. Cette liqueur primitive était traitée par des quantités variables d'eau, et je déterminais la composition de la phase liquide par la méthode employée déjà pour les chlorures (dosage de bismuth à l'état de sulfure, titrage alcalimétrique de l'acide bromhydrique en présence de méthyle-orange).

Cette méthode m'a conduit à des résultats analogues à ceux que j'avais obtenus pour les chlorures. Toutefois, dans le cas actuel, il était facile de constater que la température n'avait pas la même influence que dans le cas des chlorures.

Le tableau suivant donne les compositions trouvées pour la phase liquide :

Température	Bismuth atomes-grammes par litre	Brome atomes-grammes par litre
15°	0,003	0,174
80	0,012	0,260
15	0,032	0,338
45	0,041	0,360
60	0,078	0,570
95	0,228	1,080
16	0,853	3,440

Si l'on porte en abscisse et en ordonnée les teneurs en bismuth et acide bromhydrique, on constate que les points correspondant à ces sept expériences se groupent sur une même courbe continue. Il semble donc que la température soit sans action sur les états d'équilibre (fig. 6).

Pour vérifier ce fait, je portai à des températures va-

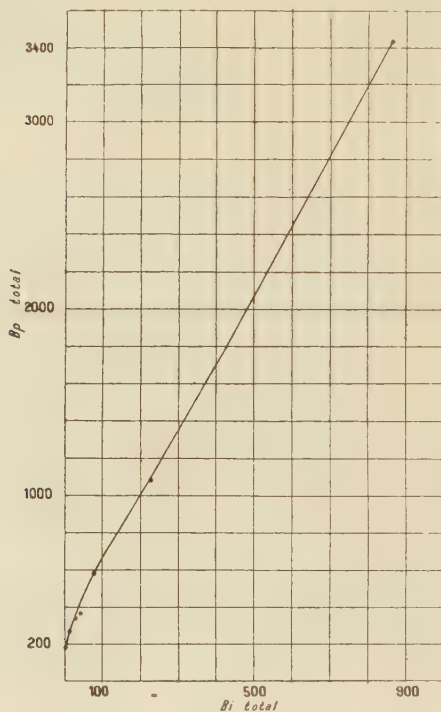


FIG 6

riables les mélanges de bromure de bismuth et eau correspondant aux expériences 5 et 6.

Les quantités de soude normale nécessaires à la neutralisation des phases liquides (après précipitation du bismuth) ont été les suivantes :

Liquueur n° 5	{	Equilibre à 15°	5 ^{cm} 3,70
		Equilibre à 60	5, 65
		Equilibre à 80	5, 70
Liquueur n° 6	{	Equilibre à 15	10, 80
		Equilibre à 95	10, 80

De ces faits on peut tirer les conclusions suivantes :

1° L'élévation de température est sans action sensible sur la dissociation hydrolytique du bromure de bismuth ;

2° Les points représentatifs des divers états d'équilibre se trouvant distribués sur une courbe continue, l'application de la loi des phases indique qu'il ne se précipite qu'un seul oxybromure dans l'intervalle des expériences indiquées.

J'ai voulu rechercher s'il en était de même pour de plus faibles concentrations, car d'autres expériences, effectuées sur les iodures de bismuth, m'ont permis de reconnaître qu'à de très grandes dilutions, il se précipitait un oxyiodure différent de celui que l'on obtient à des concentrations fortes ou moyennes.

L'analyse complète de la phase liquide n'est pas possible avec exactitude lorsque la concentration en bismuth devient trop faible ; j'ai dès lors appliqué le procédé suivant : 5 centimètres cubes d'une solution claire de bromure de bismuth sont étendus de proportions variables d'eau ; un précipité se forme et, dans la liqueur claire surnageante, on titre par alcalimétrie l'acide bromhydrique. Soient, pour une expérience quelconque, n le nombre de centimètres cubes d'eau ajoutés et y le nombre de centimètres cubes de soude décimormale nécessaires à la neutralisation de 10 centimètres cubes de la liqueur claire surnageante : on construit la courbe obtenue en portant en abscisse x , en ordonnée y .

S'il existait deux oxybromures différents, la courbe serait formée de deux branches différentes, raccordées par une partie horizontale ; sinon la courbe doit être continue.

L'expérience m'a conduit aux chiffres suivants :

n	y
5	170
10	120
20	73
30	51
50	33
100	18
200	9

La courbe correspondante est parfaitement continue (fig. 7);

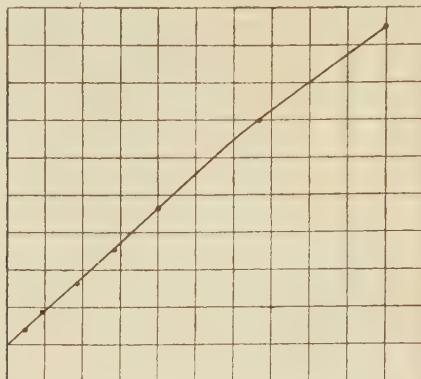


FIG. 7

on doit donc admettre qu'il ne se précipite qu'un seul oxybromure.

QUATRIÈME PARTIE

DISSOCIATION DE L'IODURE DE BISMUTH

Les solutions d'iodure de bismuth ont été préparées comme les solutions de chlorure et de bromure, par dissolution dans l'acide iodhydrique d'oxyde de bismuth.

J'ai principalement étudié les états d'équilibre qui se produisent à la température de 50°, après avoir vérifié que, à cette température, l'équilibre était établi au bout de 12 heures.

J'ai effectué également quelques déterminations à la température de 15°. J'ai admis que dans ce cas, comme dans le cas des chlorures, l'équilibre était atteint au bout de 3 jours. Les résultats que j'indique dans le tableau II sont relatifs à des solutions qui, au bout de ce délai, ne contenaient pas encore d'iode libre : je n'ai pu toutefois vérifier que l'équilibre était établi, l'acide iodhydrique finissant pas se décomposer avec mise en liberté d'iode.

Le précipité obtenu présente, suivant les cas, deux aspects distincts. Il est rouge brique quand la phase liquide correspondante, peu concentrée, renferme moins de 0,002 atome-gramme de bismuth par litre, et noir aux concentrations plus fortes.

Pour voir si les corps rouges et noirs correspondaient à des oxyiodures différents, je fis l'expérience suivante :

Des volumes égaux d'une même solution primitive étaient additionnés de quantités variables d'eau ; l'ensemble était

maintenu 12 heures à 50°. Je prélevais, après précipitation, un volume déterminé de la liqueur, et j'y titrais l'acide iodhydrique par alcalimétrie en présence de méthyle-orange après précipitation du bismuth par l'hydrogène sulfuré.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU I

n = quantité d'eau ajoutée à 10 centimètres cubes de liqueur primitive	n' ; nombre de centimètres cubes de soude décimormale nécessaire à la neutralisation
20	38,5
30	28,0 précipité noir
40	27,5
50	21
60	18
90	14

En représentant graphiquement ces résultats, on voit net-

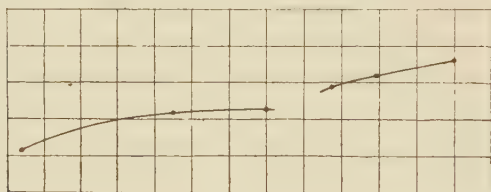


FIG 8

tement que la courbe présente une discontinuité, avec un palier horizontal (fig. 8).

J'ai déterminé ensuite la composition des phases liquides en équilibre avec les précipités noirs.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous :

TABEAU II

A 50°	
Bismuth Atome-gramme par litre	Acide iodhydrique Atome-gramme par litre
0,002	0,041
0,005	0,146
0,026	0,330
0,050	0,456
0,063	0,528
0,156	0,910
A 45°	
0,027	0,260
0,103	0,687

De ces chiffres on peut conclure :

1° Que l'élévation de température augmente la dissociation de l'iodure de bismuth ;

2°. Que le précipité noir est constitué par un corps unique, car la courbe obtenue en portant en abscisses les concentrations en acide iodhydrique, ne présente aucune discontinuité. Il existe donc bien deux oxyiodures différents : l'un rouge et l'autre noir.

Pour déterminer la composition de l'oxyiodure rouge, je recueillis ce corps sur un filtre, puis, après lavage, je le redissolvais dans l'acide chlorhydrique dilué, je dosais le bismuth à l'état de sulfure, l'iode à l'état d'iodure de palladium. On indique pour ce corps la formule BiOI.

Mes analyses sont entièrement d'accord avec cette formule :

Rapport $\frac{Bi}{I}$	
Calculé	Mesuré
1,629	1,634
—	1,632

Il était impossible de laver le précipité noir, qui se décompose par l'eau et par l'alcool en régénérant le corps rouge. J'ai dû me contenter de le sécher alors entre des plaques poreuses. La composition trouvée correspond à la formule $\text{Bi}^2\text{O}^3, 5\text{HI}$.

Rapport $\frac{\text{Bi}}{\text{I}}$	
Calculé	Mesuré
0,631	0 638
—	0,633
—	0,648
—	0,656

Corps obtenu par précipitation à 80°.

Corps obtenu par précipitation à froid.

J'ai, de plus, cherché à déterminer approximativement, tout au moins, la proportion de corps autres que l'iode et le bismuth contenus dans cet oxyiodure noir. Pour cela, je dosais séparément sur deux points déterminés du précité l'iode par la méthode ordinaire, le bismuth par précipitation par le bichromate (après attaque du corps à l'acide nitrique et évaporation). Je suis arrivé de la sorte aux résultats suivants :

Iode o/o	Bismuth o/o	Différence o/o	Rapport
59,0	38,2	2,8	0 647

D'une part, cette analyse confirme les résultats précédents. Elle prouve, d'autre part, que les petites portions de la solution liquide en contact avec le précipité lors de sa formation, et qu'il n'a pas été possible ici d'enlever par lavage, ne peuvent entraîner que des erreurs négligeables. La proportion de cette solution retenue par le précipité est en effet certainement inférieure à 3 %, car le précipité doit renfermer de l'oxygène combiné, et la liqueur à partir de laquelle l'oxyiodure avait été précipité contenait 0^{atg},420 d'acide iodhydrique par litre, soit, d'après le Tableau II, environ 0^{atg},05 de bismuth.

Les quantités d'iode et de bismuth, correspondant à 3 % de cette solution, sont inférieures aux erreurs d'expérience.

CINQUIÈME PARTIE

VÉRIFICATION DE LA LOI DU DÉPLACEMENT DE L'ÉQUILIBRE

Des expériences, précédentes il ressort que le degré de dissociation du chlorure de bismuth est diminué par une élévation de température qui, au contraire, accroît la dissociation de l'iodure de bismuth. Pour le bromure, la variation de température ne modifie pas l'état d'équilibre du système. D'après la loi du déplacement de l'équilibre, la formation d'oxychlorure correspond donc à un dégagement de chaleur, la formation d'oxyiodure à une absorption de chaleur, la décomposition du bromure ne doit produire aucun phénomène thermique. Thomsen indique bien que le calcul donne, pour la formation de l'oxychlorure, un dégagement de 7 calories, mais je n'ai pu trouver aucune mesure relative aux chaleurs de décomposition des bromures et iodures de bismuth.

Pour vérifier néanmoins la loi du déplacement d'équilibre, j'ai, après divers essais, adopté le mode opératoire suivant.

Une solution concentrée de chlorure de bismuth et une certaine quantité d'eau distillée étaient abandonnées dans un bain d'eau, placé dans une pièce à température aussi constante que possible. Je m'assurais qu'après 12 heures de séjour la température de ces deux solutions était bien la même : puis je versais dans un vase de Dewar 5 centimètres cubes de la solution de chlorure de bismuth, et j'y ajoutais des quantités croissantes d'eau. Bien entendu, avant chaque opération, je ramenait la solution à la température du bain

d'eau. On observait alors au thermomètre des variations de températures, correspondant tout d'abord à la dilution de l'acide

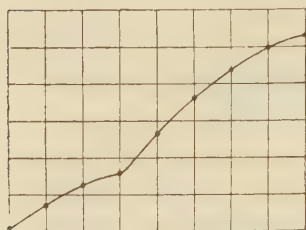


FIG. 9

et du sel en solution. Au bout d'un certain temps, la précipitation commençait: il y avait alors, comme le montre la figure 9, changement brusque dans l'allure de la courbe obtenue en portant en abscisses les volumes d'eau versée et en ordonnées les quantités de chaleur dégagées (à partir du début).

Voici d'ailleurs les nombres qui ont permis de tracer la courbe.

V = volume d'eau versé	Δt = élévation de température	$Q = \Delta t \cdot V + 5$
10 ^{cc}	0,57	8 53
5	0,12	2 40
5	0 09	2,25
5	0 04	1,20
5 (précipité)	0,13	4,55
5	0,10	4,60
5	0,06	2,70
5	0,05	2,50
5	0,02	1,10

La précipitation correspond donc nettement à un dégagement de chaleur.

Les mêmes expériences, avec l'iodure de bismuth, ont conduit aux résultats suivants :

V	Δt	$Q = \Delta t (V + 15)$ (1)
5 ^{cc}	0,54	11,80
5	0,32	8,00
5	0,32	9,60
5	0,26	9 10
5	0,24	9 60
5 (précipité)	0,10	4,50

(1) Le volume primitif était de 15 centimètres cubes.

Ici encore la discontinuité est très nette : elle est dirigée en sens inverse de la précédente, ce qui établit bien que la

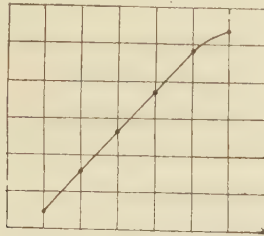


FIG 10

précipitation correspond à une absorption de chaleur. Les résultats sont représentés sur la figure 10.

Pour le bromure, les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

V	Δt	$Q = \Delta t (V + 15)$
5 ⁰⁰	0,08	1,60
5	0,06	1,30
5	0,03	0,90
5 (précipité)	0,02	0,70
5	0,02	0,80
5	0,02	0,90

Ici encore, il semble que la courbe figure 3 se relève légèrement au moment du précipité : mais il importe de remarquer d'une part que la variation d'allure est beaucoup moins nette que dans les cas précédents, d'autre part que les variations de température sont assez faibles pour que l'on puisse les attribuer à des causes extérieures.

Les courbes précédentes établissent donc nettement l'accord des phénomènes observés avec la loi du déplacement de l'équilibre dans le cas des chlorures et iodures : on ne peut pas dire qu'il y ait à proprement parler vérification dans le cas du bromure, mais il n'y a pas désaccord.

RÉSUMÉ

Dans ce travail, j'ai montré :

1° Que la dissociation hydrolytique des chlorures, bromures et iodures de bismuth obéissait à la loi des phases.

2° Que ces phénomènes étaient également régis par la loi du déplacement de l'équilibre.

3° Que dans les cas des chlorures et bromures de bismuth on ne pouvait mettre en évidence qu'un seul sel basique insoluble, tandis qu'au contraire il peut se précipiter deux oxyiodures de bismuth.

4° Que pour l'étude particulière du chlorure de bismuth, les mesures cryoscopiques indiquent pour les concentrations peu élevées la formation d'un chlorhydrate de chlorure résultat d'accord avec les mesures électriques. L'application de la loi des masses s'accorde parfaitement, à la température ordinaire, avec la formation de ce chlorhydrate de chlorure vraisemblablement $(\text{BiCl}^3)^2 \text{HCl}$. Il en est de même aux températures de 45° et 80°, le chlorhydrate de chlorure étant toutefois moins stable. Aux plus fortes concentrations, la loi des masses ne s'applique pas, et l'on doit admettre l'existence du chlorure ordinaire BiCl^3 , ce qui s'accorde d'ailleurs avec les mesures électriques.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	7

PREMIÈRE PARTIE

Etude des lois de l'équilibre chimique appliquée aux solutions	13
--	----

CHAPITRE PREMIER

Loi des phases	14
--------------------------	----

CHAPITRE II

Loi du déplacement de l'équilibre	19
---	----

CHAPITRE III

Loi de l'action de masse	25
------------------------------------	----

DEUXIÈME PARTIE

Décomposition hydrolytique du chlorure de bismuth . . .	39
---	----

CHAPITRE PREMIER

Préparation des liqueurs. Méthodes analytiques	39
--	----

René Dubrisay. 6

CHAPITRE II

	Pages
Essai d'application de la loi d'action de masse	46
I. Cryoscopie	48
II. Conductibilités électriques	53
Application de la loi d'action de masse	61

TROISIÈME PARTIE

Décomposition du bromure de bismuth	69
---	----

QUATRIÈME PARTIE

Décomposition de l'iodure de bismuth	73
--	----

CINQUIÈME PARTIE

Vérification de la loi du déplacement de l'équilibre . . .	77
Résumé	80

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Mesure des conductibilités des électrolytes.

Vu et approuvé :

Paris, le 21 mai 1910.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Pour le Vice-Recteur,
L'INSPECTEUR DE L'ACADÉMIE,
ISTRIA.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Bussière
